

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-004901

(43)Date of publication of application : 09.01.1990

(51)Int.Cl.

B22F 1/00

B22F 9/04

H01F 1/06

(21)Application number : 63-159758

(71)Applicant : MITSUBISHI METAL CORP

(22)Date of filing : 28.06.1988

(72)Inventor : TAKESHITA TAKUO
NAKAYAMA RYOJI
OGAWA TAMOTSU

(30)Priority

Priority number : 36223834 Priority date : 22.09.1987 Priority country : JP
363 4630 29.02.1988

JP

(54) MANUFACTURE OF RARE EARTH ELEMENT-Fe-B SERIES ALLOY MAGNET POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture rare earth element-Fe-B series alloy magnet powder having excellent magnetic characteristic at high yield by occluding H₂ into the alloy containing rare earth element, Fe and B as the main components and successively cooling after executing H₂ removing treatment under specific condition.

CONSTITUTION: An ingot or powder of the alloy having the rare earth element containing Y, and Fe and B as the main components is held at 500-1,000° C under atmosphere of H₂ gas or mixed gas of H₂ gas and inert gas, if necessary after homogenizing treatment at 600-1,200° C, to occlude H₂. Then, it is desirable to execute H₂ occlusion under pressure or partial pressure of H₂ gas at 10-760Torr. Successively, the H₂ removing treatment in the H₂ storage alloy is executed at 500-1,000° C under vacuum or the inert gas atmosphere up to $\leq 1 \times 10^{-1}$ Torr the pressure or the partial pressure of H₂ gas. Then, if necessary after executing the heat treatment to the alloy at 300-1,000° C, it is cooled. By this method, the rare earth element-Fe-B alloy magnet powder having excellent magnetic characteristic and being suitable to use to a bonded magnet is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 F 1/00	B			
9/04	E			
H 0 1 F 1/06			H 0 1 F 1/ 06	A

請求項の数 8 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願昭63-159758	(71) 出願人	999999999 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(22) 出願日	昭和63年(1988)6月28日	(72) 発明者	武下 拓夫 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内
(65) 公開番号	特開平2-4901	(72) 発明者	中山 亮治 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内
(43) 公開日	平成2年(1990)1月9日	(72) 発明者	小川 保 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願昭62-238341	(74) 代理人	弁理士 富田 和夫 (外1名)
(32) 優先日	昭62(1987)9月22日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願昭63-46309		
(32) 優先日	昭63(1988)2月29日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

審査官 岡田 万里

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類-Fe-B系合金磁石粉末の製造法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Yを含む希土類元素（以下Rで示す）とFeとBを主成分とする合金のインゴットまたは粉末を、 H_2 ガス圧力が10Torr以上の H_2 ガス雰囲気中または H_2 ガス分圧が10Torr以上の H_2 ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で、温度:500~1000℃に保持して上記合金のインゴットまたは粉末に H_2 を吸蔵させた後、 H_2 ガス圧力: 1×10^{-4} Torr以下の真空雰囲気または H_2 ガス分圧: 1×10^{-4} Torr以下の不活性ガス雰囲気になるまで温度:500~1000℃で脱 H_2 処理し、
ついで冷却することを特徴とする希土類-Fe-B系合金磁石粉末の製造法。

【請求項2】 Yを含む希土類元素（以下Rで示す）とFeとBを主成分とする合金のインゴットまたは粉末を、 H_2 ガス雰囲気中または H_2 ガスと不活性ガスの混合雰囲気

2

中で室温から上記温度:500~1000℃に昇温し、引続いて H_2 ガス圧力が10Torr以上の H_2 ガス雰囲気中または H_2 ガス分圧が10Torr以上の H_2 ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で上記温度:500~1000℃に保持して上記合金インゴットまたは粉末に H_2 を吸蔵させることを特徴とする請求項1記載の希土類-Fe-B系合金磁石粉末の製造法。

【請求項3】 上記脱 H_2 処理したのち、温度:300~1000℃で熱処理し、
ついで冷却することを特徴とする請求項1または2記載の希土類-Fe-B系合金磁石粉末の製造法。

【請求項4】 RとFeとBを主成分とする合金のインゴットまたは粉末を、温度:600~1200℃に保持して均質化処理を行ない、上記合金の均質化処理インゴットまたは均質化処理粉末を作成し、
上記合金の均質化処理インゴットまたは均質化処理粉末

を H_2 ガス圧力が10Torr以上の H_2 ガス雰囲気中または H_2 ガス分圧が10Torr以上の H_2 ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で、温度:500~1000℃に保持して H_2 を吸蔵させた後、 H_2 ガス圧力: 1×10^{-4} Torr以下の真空雰囲気または H_2 ガス分圧: 1×10^{-4} Torr以下の不活性ガス雰囲気になるまで温度:500~1000℃で脱 H_2 処理し、ついで冷却することを特徴とする希土類-Fe-B系合金磁石粉末の製造法。

【請求項5】上記合金の均質化处理インゴットまたは均質化处理粉末を、 H_2 ガス雰囲気中または H_2 ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で室温から上記温度:500~1000℃に昇温し、引続いて H_2 ガス圧力が10Torr以上の H_2 ガス雰囲気中または H_2 ガス分圧が10Torr以上の H_2 ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で上記温度:500~1000℃に保持して上記均質化处理インゴットまたは均質化处理粉末に H_2 を吸蔵させることを特徴とする請求項4記載の希土類-Fe-B系合金磁石粉末の製造法。

【請求項6】上記脱 H_2 処理したのち、温度:300~1000℃で熱処理し、ついで冷却することを特徴とする請求項4または5記載の希土類-Fe-B系合金磁石粉末の製造法。

【請求項7】上記 H_2 ガス雰囲気中または H_2 ガスと不活性ガスの混合雰囲気中の H_2 ガス圧力または H_2 ガス分圧は、10~760Torrであることを特徴とする請求項1,2,3,4,5または6記載の希土類-Fe-B系合金磁石粉末の製造法。

【請求項8】上記RとFeとBを主成分とする合金の組成が原子百分率で $R_x(Fe, B)_{100-x}$ において、 $12 \leq x \leq 15$ の場合は、上記RとFeとBを主成分とする合金の均質化处理インゴットを用いること、を特徴とする請求項4,5,6または7記載の希土類-Fe-B系合金磁石粉末の製造法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

この発明は、すぐれた磁気特性を有する希土類-Fe-B系合金磁石粉末の製造法に関するものである。

【従来の技術】

一般に、Yを含む希土類元素（以下、Rで示す）とFeとBを主成分とするR-Fe-B系合金磁石粉末は、R-Fe-B系合金がすぐれた磁気特性を示す永久磁石材料として注目されてから、主にボンド磁石用磁石粉末として開発されている。ボンド磁石は、含有される磁石粉末と同種の焼結磁石等と比べて磁気特性では劣るにもかかわらず、物理的強度にすぐれ、かつ形状の自由度が高い等の理由から、近年その利用範囲を急速に広げつつある。このボンド磁石は、磁石粉末と有機バインダー、金属バインダー等とを結合してなるもので、その磁石粉末の磁気特性によってボンド磁石の磁気特性が左右される。

上記合金磁石粉末では、その磁気特性が上記合金磁石粉末の組織に大きく依存しており、上記合金のすぐれた磁

気特性を生かせるような組織を有する磁石粉末の研究が行なわれていた。

従来のR-Fe-B系合金磁石粉末の製造法は、

(a) 上記R-Fe-B系合金のインゴット、永久磁石または粉末を種々の機械的粉碎法や、 H_2 化-脱 H_2 化による崩壊粉碎法を用いて平均粒度:数 μm ~数100 μm の粉末を得る方法（例えば特開昭60-257107号公報、特開昭62-23903号公報参照）、

(b) 上記(a)の方法で得られた磁石粉末を、さらに磁気特性の保磁力を向上させるために、歪りの熱処理を行ったり、800℃~1100℃に加熱して集合粉末とする方法（例えば特開昭61-266502号公報、特開昭61-179801号公報、特開昭61-214505号公報参照）、

(c) 熔融状態の上記合金を液体急冷法やアトマイズ法等により上記合金の粉末を製造し、磁気特性の保磁力を向上させるために必要に応じて熱処理を行って、平均粒度:数 μm ~数100 μm の粉末を得る方法（例えば、特開昭60-17905号公報、特開昭60-207302号公報参照）、が知られている。

上記従来の技術(a)、(b)の製造法によって得られた磁石粉末の組織は、主相である $R_2Fe_{14}B$ 金属間化合物相（以下、 $R_2Fe_{14}B$ 相という）、R-rich相、およびB-rich相から形成されている。上記従来の技術(a)の製造法によって、組織変化はなく、その磁石粉末は、上記R-Fe-B系合金のインゴット、永久磁石または粉末が、粉碎された組織である。また、上記従来の技術(b)の製造法によって得られた磁石粉末の組織には、主相: $R_2Fe_{14}B$ 相の周囲にR-rich相が形成される。

上記従来の技術(c)の製造法は、液体急冷法の場合、熔融状態からの急冷凝固によりアモルファス相とし、熱処理により主相を結晶化させた微結晶組織を得る方法であり、主相: $R_2Fe_{14}B$ 相の周囲にアモルファス相が存在する形になる。アトマイズ法は、熔融状態から直接主相: $R_2Fe_{14}B$ 相とその周囲にR-rich相が形成された組織を得る方法である。

すぐれた磁気特性を有するR-Fe-B系合金磁石粉末は、その粉末の組織が以下の(1)~(4)であればよいと考えられている。

(1) 主相: $R_2Fe_{14}B$ 相の平均結晶粒径が50 μm 以下、好ましくは0.3 μm 以下であること、

(2) 主相: $R_2Fe_{14}B$ 相の結晶粒内、結晶粒界部に逆磁区発生時の核となる不純物や歪がないこと、

(3) 主相: $R_2Fe_{14}B$ 相の結晶粒界部にR-rich相またはアモルファス相が存在し、上記主相の結晶粒がR-rich相またはアモルファス相で囲まれていること、

(4) 磁石粉末の個々の $R_2Fe_{14}B$ 相において、結晶磁気異方性の磁化容易軸が揃っており、磁石粉末が磁気的異方性が有すること、である。

【発明が解決しようとする課題】

ところが、上記従来の技術(a)の製造法により得られ

た磁石粉末は、主相： $R_2Fe_{14}B$ 相が粒内破壊により粉碎され、かつ粉碎時の歪や粉碎時に生成する酸化物、水素化合物等の不純物のために、磁石粉末の組織が上記に示した磁気特性を十分に生かすのに望ましい組織にはならず、0.5～3.0K0e程度の固有保磁力（以下、保磁力で示す）しか得られなかった。さらに、上記従来の技術

(b) の製造法により得られた磁石粉末は、粒内破壊した主相： $R_2Fe_{14}B$ 相の周囲にR-rich相が形成され、磁石粉末の歪も緩和されるために5～13K0e程度の高保磁力を示すが、これらをボンド磁石用の磁石粉末として、使用した場合、成形圧力の増加と共にボンド磁石の保磁力が低下し、耐酸化性も悪く、例えば配向磁場中で、5Ton/cm²の圧力成形したボンド磁石は、保磁力が5K0e以下となり、磁石粉末の磁気特性が得られないという欠点があった。また、上記従来の技術(c)の製造法により得られた磁石粉末は、主相： $R_2Fe_{14}B$ 相の各結晶粒の結晶方向が任意であり、粉末の磁気特性は等方性である。このため、8～15K0e程度の高保磁力を示し、またボンド磁石用磁石粉末として使用した場合、そのボンド磁石も8～15K0e程度の高保磁力を示すが、着磁磁場を35K0e以上

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者等は、R-Fe-B系合金磁石粉末としてすぐれた磁気特性を有し、かつ原料合金から歩留りよく製造され、さらにボンド磁石用磁石粉末として使用した場合にも、そのボンド磁石がすぐれた磁気特性を示す、R-Fe-B系合金磁石粉末の製造法を開発すべく研究を行った結果、

(i) R-Fe-B系合金のインゴット、

(ii) R-Fe-B系合金のインゴットを粉碎して得られた粉末、または従来のCa還元拡散法等により得られたR-Fe-B系合金粉末（以下、粉末という）、

(iii) 温度：600～1200℃に保持して均質化処理を行なった上記R-Fe-B系合金のインゴット（以下、均質化処理インゴットという）、

(iv) 上記均質化処理インゴットを粉碎して得られた粉末または温度：600～1200℃に保持して均質化処理を行なった上記(ii)のR-Fe-B系合金の粉末（以下、均質化処理粉末という）、

を、
H₂ガス雰囲気中またはH₂ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で、温度：500～1000℃に保持して上記合金のインゴット、粉末、均質化処理インゴットまたは均質化処理粉末にH₂を吸蔵させ、

その温度範囲で脱H₂処理し、

ついで冷却または一定温度保持の熱処理することによって得られたR-Fe-B系合金磁石粉末は、少なくとも5K0e以

上の高保磁力を有すると共に磁気異方性を有し、このR-Fe-B系合金磁石粉末をボンド磁石用磁石粉末として製造したボンド磁石も、少なくとも5K0e以上の高保磁力と磁気異方性を示すという知見を得たものである。

この発明は、かかる知見にもとづいてなされたものである。

① H₂ガス雰囲気中またはH₂ガスと不活性ガスの混合雰囲気中において、温度：500～1000℃に保持して上記合金のインゴット、粉末、均質化処理インゴットまたは均質化処理粉末にH₂を吸蔵させ、

② H₂ガス圧力： 1×10^{-1} Torr以下の真空雰囲気またはH₂ガス分圧： 1×10^{-1} Torr以下の不活性ガス雰囲気になるまで温度：500～1000℃で脱H₂処理し、

③ ついで冷却するか、温度：300～1000℃で熱処理後冷却するR-Fe-B系合金磁石粉末の製造法に特徴を有するものである。

上記R-Fe-B系合金磁石粉末の製造法について、限定理由も含めて、さらに詳細に説明する。

原料である上記R-Fe-B系合金は、インゴット、粉末であるが、インゴットとして用いるよりも均質化処理インゴットとして用いる方が、さらに粉末として用いるよりも均質化処理粉末として用いる方が、この発明の製造法で得られたR-Fe-B系合金磁石粉末の磁気特性は、一層向上する。

その理由は、鑄造して得られたR-Fe-B系合金インゴット、上記鑄造インゴットを粉碎した粉末または、従来のCa還元法等により得られたR-Fe-B系合金粉末の金属組織は、主として主相： $R_2Fe_{14}B$ 相およびNd-rich相から構成されているが、上記 $R_2Fe_{14}B$ 相中には、 α -Fe相、Nd₂Fe₁₇相などの非平衡組織が析出していることが多く、上記非平衡組織の存在するインゴットまたは粉末を原料とするよりも、均質化処理を施して上記非平衡組織を可及的に消失せしめ、実質的に主相： $R_2Fe_{14}B$ 相およびNd-rich相からなる均質化処理インゴットまたは均質化処理粉末を原料として原料として用いる方が、得られたR-Fe-B系合金磁石粉末の磁気特性は大幅に向上するのである。

上記合金のインゴットまたは均質化処理インゴットを原料として用いると、粉末または均質化処理粉末を原料として用いるよりも酸化による磁気特性低下を抑えることができる。さらに、原料として上記合金のインゴットまたは均質化処理インゴットを原料としても、H₂化による崩壊（以下、H₂化崩壊物という）が起こるので、後の粉碎工程を付加する必要もなく、上記粉碎工程による磁石粉末の酸化を心配する必要はない。

特に、R-Fe-B系合金の組成が主相： $R_2Fe_{14}B$ 相の組成付近、つまり、原子百分率で $R_x(Fe, B)_{100-x}$ において、 $12 \leq X \leq 15$ で表される組成の合金については、均質化処理インゴットを原料として用いる方が好ましい。

しかしながら、原子百分率で $R_x(Fe, B)_{100-x}$ におい

て、 $X < 12$ または $X > 15$ で表される組成の合金について

は、合金の組成によっては、インゴットまたは均質化处理インゴットを原料とするよりも、粉末または均質化处理粉末を原料として用いた方が磁気特性が向上することもある。相対的には、R成分およびB成分が少ない組成では原料の合金形状はインゴットがよく、R成分およびB成分が多い組成では原料の合金形状は粉末がよい傾向にある。

上記均質化处理温度は、600～1200℃（好ましくは、900～1100℃）の範囲内である。均質化处理温度が600℃より低いと均質化处理に長時間を要するために、工業的生産性が悪く、一方、1200℃を越えると上記インゴットまたは粉末が溶融するので好ましくない。

次に、原料のR-Fe-B系合金を室温から上記①の工程の温度：500～1000℃に昇温する途中の雰囲気は、必ずしもH₂ガスでなくてもよく、他のAr等の不活性ガス、あるいは真空でもよいが、好ましくは、H₂ガスまたはH₂ガスと不活性ガスの混合雰囲気中がよい。

上記①の工程の雰囲気は、H₂ガス雰囲気中またはH₂ガスと不活性ガスの混合雰囲気中において、H₂ガス圧力またはH₂ガス分圧が、少なくとも10Torr以上となるような条件で行うことが好ましい。上記雰囲気としてH₂ガスまたはH₂ガスを含む不活性ガスを選定した理由は、単なる歪とりや酸化防止またはH₂化崩壊物の製造のためだけではなく、原料となる上記R-Fe-B系合金のインゴット、粉末、均質化处理インゴットまたは均質化处理粉末に組織変化をもたらし、この発明の製造法で得られた磁石粉末がR-Fe-B系合金のすぐれた磁気特性を有する再結晶集合組織とすることができるためである（この再結晶集合組織については後で説明する）。他は不活性ガスのみ、あるいは真空中で上記①の保持を行っても、この再結晶集合組織を得ることができない。上記H₂ガス圧力またはH₂ガス分圧が10Torr未満では、原料である上記R-Fe-B系合金インゴット、粉末、均質化处理インゴットまたは均質化处理粉末が十分に組織変化するまでH₂が吸蔵されないもので好ましくない。

また、上記H₂ガス圧力またはH₂ガス分圧が760Torrより高い、すなわち大気圧よりも加圧状態では脱H₂処理に長時間を要するために工業的ではない。

上記「温度：500～1000℃に保持し」とは、上記温度500～1000℃の範囲内の一定温度に保持するだけでなく、上記温度範囲内で昇温変化または降温変化させてもよい。上記昇温変化または降温変化は、直線的に昇温または降温変化させてもよいが、曲線的な昇温または降温変化させてもよい。さらに、上記温度：500～1000℃の範囲内で、昇温、一定温度保持、降温の任意の組合せからなる温度変化をさせてもよい。

室温から上記温度：500～1000℃に加熱する途中の雰囲気は、必ずしもH₂ガスでなくてもよく、他のAr等の不活性ガス、あるいは真空でもよいが、好ましくは水素ガスがよい。上記温度：500～1000℃に保持するときは、H₂ガス

は必須である。また、温度：500～1000℃の保持温度、保持時間およびH₂ガス圧力を調節することにより、得られる磁石粉末の保磁力と磁気異方性を抑制することができる。H₂ガス雰囲気中またはH₂ガスと不活性ガスの混合雰囲気中の保持温度が500℃より低いと、上記合金磁石粉末の組織変化が十分に得られず、1000℃より高いとH₂化崩壊物または粉末が互いに溶着してしまう上に、組織変化が進行して再結晶粒が粒成長をおこし、保磁力が低下してしまう。

10 上記①の工程の終了後、H₂ガス圧力：1×10⁻¹Torr以下の真空雰囲気またはH₂ガス分圧：1×10⁻¹Torr以下の不活性ガス雰囲気になるまで温度：500～1000℃で上記②の脱H₂処理する。この②の工程で、磁石粉末にH₂が残留すると高保磁力が得られない。この脱H₂処理のパターンは、上記の①の工程と同様に上記温度：500～1000℃の範囲内の一定温度に保持するだけでなく、上記温度範囲内で直線的または曲線的に昇温変化または降温変化させてもよく、さらに、上記温度：500～1000℃の範囲内で、昇温、一定温度保持、降温の任意の組合せからなる温度変化をさせてもよい。上記②の脱H₂処理温度は、500℃未満では、H₂ガス圧力または分圧を1×10⁻⁵Torr以下にしても磁石粉末にH₂が残留し、高保磁力が得られないので好ましくなく、1000℃を越えるとH₂化崩壊物または粉末が互いに溶着してしまう上に、再結晶粒が粒成長をおこし、保磁力が低下してしまう。さらに、この②の工程の脱H₂処理は、上記合金磁石粉末のほぼ完全な脱H₂化を目的とするもので、H₂ガス圧力または分圧が1×10⁻¹Torrよりも高いと脱H₂化が不充分となり、高保磁力が得られない。

30 上記①の工程と②の工程の温度範囲は同一であるが、必ずしもH₂ガス雰囲気中またはH₂ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で保持した温度をそのまま保持して脱H₂化しなくてもよく、例えば、H₂ガス雰囲気中またはH₂ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で保持した温度からさらに昇温および降温して脱H₂化してもよいが、得られる磁石粉末に再結晶粒の粒成長が抑制され、高い保磁力を有する再結晶集合組織になるためには、H₂ガス雰囲気中またはH₂ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で保持した温度で脱H₂化を行うことが好ましい。

40 なお、上記の①、②の工程終了後、繰り返し上記①、②の工程を行ってもよい。

このように磁石粉末のほぼ完全な脱H₂化した後、上記③の工程で、Ar等の不活性ガスにより冷却するか、または冷却途中で真空中または不活性ガス中で一定温度に保持して熱処理する。この熱処理は、上記①、②の工程を経て得られる磁石粉末の保磁力の向上を目的とするもので、必要に応じて行う。上記熱処理温度は、300～1000℃、好ましくは550～700℃の温度範囲である。かかる熱処理は、上記不活性ガスにより室温まで冷却した後、再度加熱して真空中または不活性ガス中で行ってもよく、

1回だけでなく、2回以上行ってもよい。上記脱 H_2 化した後および熱処理後の冷却はできるだけ速い方が望ましい。

なお、この発明のR-Fe-B系合金磁石粉末のFeの一部をM (Mは、Co, Ni, V, Nb, Ta, Cu, Cr, Mn, Mo, W, Ti, Al, Ga, In, Zr, Hf) の1種または2種以上の少量で置換してもよい。また、Bの一部をA (Aは、N, P, S, F, Si, C, Ge, Sn, Zn, Sb, Bi) の1種または2種以上の少量で置換してもよい。第1-A図から第1-D図は、この発明のR-Fe-B系合金磁石粉末の代表的な製造処理パターンを示す。

第1-A図は、室温からの昇温中の雰囲気を真空、不活性ガスまたは H_2 ガスとし、温度:500~1000°Cの範囲内の一定温度に保持し、上記一定温度に保持しつつ、雰囲気を H_2 ガス雰囲気または H_2 ガスと不活性ガスの混合雰囲気から、 H_2 ガス圧力: 1×10^{-1} Torr以下の真空雰囲気または H_2 ガス分圧: 1×10^{-1} Torr以下の不活性ガス雰囲気になるまで脱 H_2 処理し、ついで冷却する製造処理パターンを示している。

第1-B図は、室温からの昇温中の雰囲気を真空、不活性ガスまたは H_2 ガスとし、 H_2 ガス雰囲気または H_2 ガスと不活性ガスの混合雰囲気において、温度:500~1000°Cの範囲内を昇温させ、ついで H_2 ガス圧力: 1×10^{-1} Torr以下の真空雰囲気または H_2 ガス分圧: 1×10^{-1} Torr以下の不活性ガス雰囲気になるまで温度:500~1000°Cの範囲内で降温変化させて脱 H_2 処理し、ついで冷却する製造処理パターンを示している。

第1-C図は、室温からの昇温中の雰囲気を真空、不活性ガスまたは H_2 ガスとし、 H_2 ガス雰囲気または H_2 ガスと不活性ガスの混合雰囲気において、温度:500~1000°Cの範囲内にて、昇温および一定温度保持し、ついで H_2 ガス圧力: 1×10^{-1} Torr以下の真空雰囲気または H_2 ガス分圧: 1×10^{-1} Torr以下の不活性ガス雰囲気になるまで温度:500~1000°Cの範囲内にてさらに昇温、一定温度保持および降温の温度変化を施して脱 H_2 処理し、さらに一定温度保持の熱処理を施して、冷却する製造処理パターンを示している。

第1-D図は、室温からの昇温中の雰囲気を真空、不活性ガスまたは H_2 ガスとし、 H_2 ガス雰囲気または H_2 ガスと不活性ガスの混合雰囲気において温度:500~1000°Cの範囲内にて、昇温、一定温度保持および降温の温度変化を施し、ついで H_2 ガス圧力: 1×10^{-1} Torr以下の真空雰囲気または H_2 ガス分圧: 1×10^{-1} Torr以下の不活性ガス雰囲気になるまで温度:500~1000°Cの範囲内にてさらに昇温、一定温度保持および降温の温度変化を施して脱 H_2 処理した後、一度室温に急冷して、さらに昇温、一定温度保持の熱処理を施して、冷却する製造処理パターンを示している。

上記第1-A図から第1-D図の製造処理パターンは、この発明のR-Fe-B系合金磁石粉末の製造処理パターンの代表的な例示に過ぎず、この発明は、上記第1-A図から第1-D図

に示される製造処理パターンに限定されるものではない。

上記製造処理パターンにより処理すると、R-Fe-B系合金のインゴット、粉末、均質化处理インゴット、または均質化处理粉末は、第2図(a)~(c)に示される組織変化を経てこの発明の $R_2Fe_{11}B$ 相の再結晶集合組織を有するR-Fe-B系合金磁石粉末となる。例として、上記合金の粉末をこの発明の製造法で処理する場合について説明する。

第2図(a)は、上記合金のインゴットを機械的に粉砕して得られた粉末の1個の粉末粒子の組織図である。上記粉末粒子の組織は、上記合金のインゴットの組織を維持したもので、上記第2図(a)に示されているように $R_2Fe_{11}B$ 相1およびR-rich相2から構成されている。

上記第2図(a)に示される組織を有する粉末を、この発明の製造法によって処理すると、第2図(b)に示されるように、 $R_2Fe_{11}B$ 相の再結晶粒1'が発生し始め、上記処理完了後は、第2図(c)で示される $R_2Fe_{11}B$ 相の再結晶粒1'の集合組織となるのである。ここで、上記第2図(c)で示される粉末粒子の組織を再結晶集合組織と呼ぶ理由は、第2図(a)に示される $R_2Fe_{11}B$ 相1が相変態後、再結晶をおこしても、上記再結晶粒1'は完全にランダムな結晶方位の結晶粒の配置ではなく、一定の方位をもった組織であると考えられるためである。第2図(c)において、R-rich相2は、 $R_2Fe_{11}B$ 相の再結晶粒1'の一部の粒界部に存在しているが、好ましい合金組成では、R-rich相2はほとんど存在しないか、他の相の場合もある。

以上、理想的な鑄造状態で得られた第2図(a)に示されるインゴットまたは粉末を、この発明の製造法により処理することにより第2図(b)の過程を経て第2図(c)の再結晶集合組織が得られることを組織図を用いて説明したが、工場の製造工程においてR-Fe-B系合金を溶解し、鑄造して得られたインゴットまたは粉末の組織は、製造して得られたインゴットまたは粉末の組織は、製造工程における条件制御が不十分のため第2図(a)のような完全に $R_2Fe_{11}B$ 相およびR-rich相からなる2相平衡組織となることは希であり、大部分のインゴットまたは粉末の組織は、偏析が生じたり、 $R_2Fe_{11}B$ 相中に α -Fe相、 R_2Fe_{17} 相等の非平衡相も析出している。これら非平衡組織を第2-1図(a)に示す。第2-1図(a)において、3は α -Fe相、4は R_2Fe_{17} 相であり、その他は第2図(a)と同じであるから説明を省略する。

上記第2-1図(a)に示される非平衡相を有するインゴットまたは粉末を、そのままこの発明の製造法によって処理すると、得られた合金磁石粉末の磁気特性は低下する。したがって、第2-1図(a)に示される非平衡相を有するインゴットまたは粉末は、均質化处理することにより上記 α -Fe相、 R_2Fe_{17} 相等を拡散して可及的に消失せしめ、第2-1図(b)に示されるように実質的に R_2Fe

、B相とR-rich相の2相のみからなる組織に変態せしめたのち、この発明の製造法によって処理すると第2-1図(c)に示されるように $R_2Fe_{14}B$ 相の再結晶粒1'が発生し始め、上記処理終了後は第2-1図(d)に示されるように $R_2Fe_{14}B$ 相の再結晶粒1'の集合組織となるのである。

上記第2-1図(c)→第2-1図(d)の工程は、上記第2図(b)→第2図(c)の工程と全く同じである。この発明の製造法により得られた磁石粉末がすぐれた磁気特性を有するのは、

(1) 主相： $R_2Fe_{14}B$ 相の再結晶粒の結晶粒径が単磁区粒径となり得る $0.3\mu m$ に近い $0.05\sim 3\mu m$ であり、しかも再結晶粒のためにその粒内、粒界部に不純物や歪がなく、また

(2) 主相： $R_2Fe_{14}B$ 相の再結晶粒の一部の粒界部にR-rich相があっても、個々の主相がR-rich相で囲まれていない、すなわち粒界相が存在しない粒界部があっても、再結晶粒が単磁区粒子に近い、ために大きな保磁力をもつからである。

さらに、この発明の製造法において、好ましい製造条件のもとで得られたR-Fe-B系合金磁石粉末が磁気異方性を示すのは、上記磁石粉末の再結晶集合組織が、完全にランダムな結晶方位の結晶粒の配置ではなく、一定の方位をもった組織であるため、個々の $R_2Fe_{14}B$ 相において、結晶磁気異方性の磁化容易軸も一定の方位をもっているためと考えられる。

【実施例】

つぎに、この発明を実施例にもとづいて具体的に説明する。

実施例1

RとしてNdを用い、高周波溶解炉で溶解、鑄造してNd-Fe-B系の原子数組成で $Nd_{15.0}Fe_{76.9}B_{8.1}$ を主成分とする希土類合金インゴットを製造した。上記インゴットは主相の $Nd_2Fe_{14}B$ 相が粒径約 $150\mu m$ の結晶粒であった。このインゴットをArガス雰囲気中でスタンプミルを用いて粗粉碎し、さらに振動ボールミルにて微粉碎して、平均粒度： $3.8\mu m$ のNd-Fe-B系合金微粉末とし、この微粉末を適量ボードに注いで熱処理炉に入れ、真空度： 1.0×10^{-5} Torrの真空中に排気後、1atmの H_2 ガスを炉内に流入して、その H_2 ガス圧力を維持しつつ室温から $810^\circ C$ まで昇温し、 $810^\circ C$ で5時間保持の条件で、1atmの H_2 ガス雰囲気中で処理した後に $810^\circ C$ で排気を1時間行って H_2 ガス圧力： 1.0×10^{-5} Torrの真空度にして、炉内に1atmまでのArガスを流入して微粉末を急冷した。この実施例1の製造処理パターンを第3図に示す。上記第3図に示される条件で処理した後、微粉末は凝集しているため、この凝集した微粉末を乳パチで解きほぐし、平均粒度： $6.2\mu m$ のNd-Fe-B系合金磁石粉末を得た。この磁石粉末の磁気特性を振動試料型磁束計で測定した結果を第1表に示す。さらに、第4図(A)に上記磁石粉末を走査電子顕

微鏡を用いて組織観察を行った結果得られた金属組織写真を示し、上記第4図(A)の金属組織写真を模写した結果得られた組織図を第4図(B)に示す。

組成分析の結果、第4図(B)において、aは主相である $Nd_2Fe_{14}B$ 相であり、その一部粒界部にはbのNd-rich相が存在することがわかった。上記第4図(A)の走査電子顕微鏡による金属組織写真から、粉末粒子内に $Nd_2Fe_{14}B$ 相が $0.2\sim 1.0\mu m$ の再結晶粒となっており、この発明の製造法により得られた磁石粉末の組織は、再結晶集合組織であることがわかる。

上記磁石粉末を、4.5重量%のビスマレイミドトリアジン樹脂と混合し、15K0eの磁場中、5Ton/cm²の圧力で圧縮成形し、温度： $180^\circ C$ 、6時間保持の条件で上記樹脂を硬化させ、ボンド磁石を作成した。得られたボンド磁石の磁気特性も第1表に示す。

比較例1

上記実施例1で得られた平均粒度： $3.8\mu m$ のNd-Fe-B系合金微粉末を適量ボードに注いで熱処理炉に入れ、 1.0×10^{-5} Torrの真空中に排気した後、1atmのArガスを炉内に流入して、そのArガス圧力を維持しつつ室温から $810^\circ C$ まで昇温し、 $810^\circ C$ で5時間、1atmのArガス雰囲気中で処理した後、 $810^\circ C$ で排気を1時間行って真空度： 1.0×10^{-5} Torrにして、炉内に1atmまでArガスを流入して微粉末を急冷した。この製造処理パターンを第3-1図に示す。上記急冷した微粉末は、凝集しているので乳パチで解きほぐし、平均粒度： $6.5\mu m$ のNd-Fe-B系合金磁石粉末

第 1 表

種別	磁石粉末			ボンド磁石		
	平均 粒度 (μm)	着磁磁 場15K0e のときの 磁化 (KG)	保磁力 iHc (K0e)	残留 磁束 密度 Br (KG)	保磁力 iHc (K0e)	最大エ ネルギー積 BH _{max} (MGOe)
実施例1	6.2	8.0	12.1	7.1	11.5	11.3
比較例1	6.5	9.0	7.3	4.1	2.2	1.8
比較例2	5.9	9.1	6.0	4.0	2.0	1.5
比較例3	3.8	9.6	2.0	2.5	0.4	—

を得た。上記磁石粉末の磁気特性を振動試料型磁束計で測定した結果を第1表に示す。さらに上記磁石粉末を4.5重量%のビスマレイミドトリアジン樹脂と混合し、上記実施例1と同一条件で圧縮成形し、硬化させ、ボンド磁石を作成し、得られたボンド磁石の磁気特性を測定して第1表に示した。

比較例2

上記実施例1で得られた平均粒度： $3.8\mu m$ のNd-Fe-B系合金微粉末を適量ボードに注いで熱処理炉に入れ、 1.0×10^{-5} Torrの真空中に排気した後、熱処理炉内の温度を室温から $810^\circ C$ まで昇温し、真空度： 1.0×10^{-5} Torr、温度：

810℃、6時間保持した後、炉内に1atmまでArガスを流入して冷却した。この製造処理パターンを第3-2図に示す。凝集した微粉末を乳バチで解きほぐし、平均粒度: 5.9 μm のNd-Fe-B系合金磁石粉末を得た。上記磁石粉末を上記実施例1の磁石粉末と同様にして磁気特性を測定し、さらに、上記磁石粉末を用いて上記実施例1と同様にボンド磁石を作成し、そのボンド磁石の磁気特性も測定し、それらの測定結果を第1表に示した。

比較例3

上記実施例1でインゴットを微粉砕して得られた平均粒度: 3.8 μm のNd-Fe-B系合金微粉末を、そのまま比較例3の磁石粉末として用い、この磁石粉末の磁気特性を測定し、さらに上記磁石粉末を用いて実施例1と同様にボンド磁石を作成し、このボンド磁石の磁気特性も測定した。これらの測定結果も第1表に示す。

上記第1表から、この発明の製造法によりつくられたNd-Fe-B系磁石粉末は、すぐれた磁気特性を示し、さらに、この発明の製造法で得られたNd-Fe-B系磁石粉末は、ボンド磁石用磁石粉末として使用した場合にも、圧縮成形による保磁力の低下が抑えられて、そのボンド磁石がすぐれた磁気特性を示すことがわかる。

実施例2

RとしてNdを用い、電子ビーム電解炉で溶解して製造したNd-Fe-B系の原子数組成でNd_{14.5}Fe_{77.0}B_{8.1} / Nd_{14.1}Fe_{80.4}B_{5.5}の成分組成を有する2種類の希土類合金インゴットを製造した。上記インゴットは、いずれも主相のNd₂Fe₁₄Bが粒径: 50~150 μm の結晶粒であった。これらインゴットをそれぞれArガス雰囲気中でジョークラッシャーを用いて、平均粒度: 20 μm に粉砕した。

* また、R酸化物粉末としてNd₂O₃を用い、Fe-B合金粉末とNd₂O₃粉末と金属Ca粉末を混合し、加熱還元拡散法により、Nd_{14.5}Fe_{78.5}B_{7.0}の成分組成を有するNd-Fe-B系合金粉末（主相のNd₂Fe₁₄B相は粒径: 15 μm の結晶粒）を作成し、平均粒度: 20 μm に粉砕した。

これら3種の粉末を適量ボードに注いで熱処理炉に入れ、1.0 $\times 10^{-5}$ Torrの真空中に排気後、真空中で温度: 500℃、600℃、700℃、750℃、800℃、850℃および900℃および1000℃の各温度まで昇温した後に、その各保持温度で1atmのH₂ガスを炉内に流入せしめ、1atmのH₂ガス雰囲気とし、上記各保持温度で10時間保持し処理した。

ついで、それら各保持温度で排気を1時間行つて、1.0 $\times 10^{-5}$ Torrの真空度とし、炉内に1atmまでArガスを流して粗粉末を急冷して、上記各種Nd-Fe-B系合金粉末を得た。この製造処理パターンを第5図に示す。得られた磁石粉末は、実施例1と同様の再結晶集合組織を有していた。

得られた上記各種磁石粉末の磁気特性を振動型磁束計で測定した結果を第2表に示した。

比較例4

上記実施例2で作成したNd_{14.5}Fe_{77.0}B_{8.1} / Nd_{14.1}Fe_{80.4}B_{5.5}およびNd_{14.5}Fe_{78.5}B_{7.0}の原子数組成を有する平均粒度: 20 μm の各種粉末を、それぞれ適量ボードに注いで熱処理炉に入れ、1.0 $\times 10^{-5}$ Torrの真空中に排気後、真空中で温度: 400℃および450℃および1050℃の各保持温度まで昇温した後、その温度で1atmのH₂ガスを炉内に流入せしめて1atmのH₂ガス雰囲気とし、上記各保持温度で10時間保持し処理した。

第 2 表

種別	保持温度 (℃)	振動試料型磁束計による測定値 iHc (KOe)		
		Nd _{14.5} Fe _{77.0} B _{8.1} 磁石粉末	Nd _{14.1} Fe _{80.4} B _{5.5} 磁石粉末	Nd _{14.5} Fe _{78.5} B _{7.0} 磁石粉末
実施例2	1000	8.0	6.7	5.2
	900	9.5	8.0	9.3
	850	12.6	11.6	10.0
	800	12.0	11.6	10.1
	750	9.0	8.1	7.7
	700	7.0	6.2	7.0
	600	6.3	5.9	6.0
	500	5.8	5.5	5.5
比較例4	450	3.2	2.6	2.2
	400	3.1	2.0	2.0
	1050	4.6	3.9	3.8

ついで、上記400℃および450℃および1050℃の各保持温度で排気を1時間行つて、1.0 $\times 10^{-5}$ Torrの真空度と

し、炉内に1atmまでArガスを流して上記3種の粗粉末を急冷し、磁石粉末を得た。この製造処理パターンも第5

図に示す。得られた3種の磁石粉末の磁気特性を振動試料型磁束計で測定した結果を第2表に示した。

上記第2表に示された結果にもとづいて、上記熱処理されたNd_{14.9}Fe_{77.0}B_{8.1}、Nd_{14.1}Fe_{80.4}B_{5.5}およびNd_{14.5}Fe_{78.5}B_{7.0}の磁石粉末の保持温度に対する保磁力*i*Hcの関係をグラフにすると第6図のようになる。上記第6図から明らかなように、この発明の製造法は、H₂ガス雰囲気中で温度:500~1000℃(好ましくは、750~900℃)に保持したときに、R-Fe-B系合金磁石粉末が保磁力*i*Hc:5K0e以上のすぐれた磁気特性を示すことがわかる。

実施例3

上記実施例1のこの発明の製造法において、温度:810℃、1atmのH₂ガス雰囲気中で5時間保持の条件で処理した後、上記810℃で排気を行う際に、それぞれH₂ガス圧力:1.0×10⁻⁴Torr、1.0×10⁻³Torr、2.0×10⁻³Torr、1.0×10⁻²Torr、および1.0×10⁻¹Torrの真空度まで排気後、炉内に1atmまでArガスを流入して微粉末を急冷し、あとは実施例1と同様にして、平均粒度:6.2μmの磁石粉末を得た。得られたNd-Fe-B系合金磁石粉末の磁気特性を振動試料型磁束計で測定し、その結果を第3表に示した。

比較例5

比較のために、真空度を2.0×10⁻¹Torr、および1Torrとする以外は上記実施例3と同一条件でNd-Fe-B系合金磁石粉末を作成し、得られた磁石粉末の磁気特性を上記実施例3と同一条件で測定し、その結果も第3表に示した。

なお、上記実施例3および比較例5の製造処理パターンは第7図に示されている。

第 3 表

種別	排気真空度(Torr)	<i>i</i> Hc(K0e)
実施例1	1.0×10 ⁻⁵	12.1
実施例3	1.0×10 ⁻⁴	12.1
	1.0×10 ⁻³	11.0
	2.0×10 ⁻³	10.8
	1.0×10 ⁻²	8.6
	1.0×10 ⁻¹	8.1
比較例5	2.0×10 ⁻¹	1.2
	1.0	0.4

上記第3表から明らかなように、この発明の製造法は、1.0×10⁻¹Torr以下の真空状態にしてほぼ完全な脱H₂雰囲気とした時に、R-Fe-B系合金磁石粉末がすぐれた磁気特性を示すことがわかる。

実施例4

RとしてNdとPrを用い、高周波溶解炉で溶解、鑄造してR-Fe-B系の原子数組成でNd_{12.0}Pr_{1.4}Fe_{80.4}B_{5.5}を主成

分とする希土類合金インゴットを製造した。上記インゴットは主相の(NdPr)₂Fe₁₄B相が粒径約120μmの結晶粒であった。このインゴットをArガス雰囲気中でスタンプミルを用いて粗粉碎し、平均粒度:30μmのNd-Pr-Fe-B系合金粉末とし、この粉末を適量ボードに注いで熱処理炉に入れ、真空度:1.0×10⁻⁵Torrの真空中に排気後、1atmのH₂ガスを炉内に流入して、そのH₂ガス圧力を維持しつつ室温から830℃まで昇温し、830℃で5時間保持する際に、H₂ガス圧力を5Torr、10Torr、80Torr、100Torr、200Torr、300Torr、400Torr、500Torr、600Torr、700Torr、760Torrおよび850Torrにそれぞれ制御して処理した後に、830℃で排気を40分行ってH₂ガス圧力1.0×10⁻⁵Torrの真空度にし、炉内に1atmまでのArガスを流入して粉末を急冷した。凝集した粉末を乳バチで解きほぐしてNd-Pr-Fe-B系合金磁石粉末をそれぞれ第4表に示される平均粒度に調製した。第8図に、この実施例の製造処理パターンを示す。得られた磁石粉末は、実施例1と同様の再結晶集合組織を有し

第 4 表

種別	処理中のH ₂ ガス圧力 (Torr)	磁石粉末の平均粒度 (μm)	圧縮成形中の磁場の有無	ボンド磁石の磁気特性		
				Br (KG)	<i>i</i> Hc (K0e)	BH _{max} (MG0e)
実施例4	5	24	有	5.1	4.5	4.2
			無	4.6	4.4	3.3
	10	23	有	6.0	5.4	5.8
			無	5.3	5.6	5.0
	80	20	有	6.4	9.0	9.1
			無	5.8	9.3	6.4
	100	29	有	7.2	11.1	12.0
			無	6.1	11.6	8.2
	200	21	有	6.8	10.5	10.6
			無	5.8	10.5	7.7
	300	20	有	6.4	10.0	8.5
			無	5.9	10.2	7.9
	400	19	有	6.4	10.1	9.3
			無	6.0	10.3	7.9
	500	23	有	6.5	10.0	9.8
			無	6.0	9.9	7.8
	600	20	有	6.1	9.8	8.1
			無	6.1	9.7	8.0
	700	25	有	6.0	9.5	8.0
			無	6.0	9.6	7.6

10

20

30

50

種別	処理中のH ₂ ガス圧力 (Torr)	磁石粉末の平均粒径 (μ m)	圧縮成形中の磁場の有無	ボンド磁石の磁気特性		
				Br (KG)	iHe (K0e)	BH _{max} (MGOe)
	760	28	有	6.0	9.3	7.5
			無	5.9	9.5	7.4
	850	23	有	6.0	8.5	5.1
			無	6.1	8.5	5.0

ていた。

上記Nd-Pr-Fe-B系合金磁石粉末を、それぞれ3.0重量%のフェノールノボラック型エポキシ樹脂と混合し、無磁場中あるいは15K0eの磁場中、6Ton/cm²の圧力で圧縮成 *

第

5

表

種別	混合ガス(H ₂ +Ar)雰囲気中の水素ガス分圧(Torr)	磁石粉末			ボンド磁石		
		平均粒度(μ m)	着磁磁場15K0eのときの磁化(KG)	保磁力iHe(K0e)	残留磁束密度Br(KG)	保磁力iHe(K0e)	最大エネルギー積BH _{max} (MGOe)
実施例5	10	10.0	9.8	8.8	6.5	7.0	5.2
	100	8.6	8.5	15.1	6.2	14.6	8.1
	200	7.5	8.4	14.4	6.3	14.0	8.3
	300	7.6	8.2	12.2	6.8	11.5	10.1
	400	8.2	8.0	12.5	6.7	11.5	9.8
	500	7.1	7.9	12.7	6.8	11.3	10.2
	600	6.8	8.1	11.9	7.1	10.8	11.5
	700	6.1	8.0	12.0	7.2	11.7	11.4

れることがわかり、それは第9図をみても明らかである。このことから、この発明の製造法で得られた磁石粉末は磁氣的異方性を示すことがわかる。

実施例5

実施例1で微粉碎して作成した平均粒度:3.8 μ mのNd-Fe-B系合金粉末を適量ボードに注いで熱処理炉に入れ、真空度:1 $\times 10^{-5}$ Torrの真空になるまで排気したのち、第5表に示される水素分圧を有するようにH₂ガスとArガスの混合ガスを炉内に流入し、かかる水素分圧の混合ガス雰囲気にて、室温から温度:810℃まで昇温し、上記温度:810℃、5時間保持の条件で処理したのち、水素分圧:1 $\times 10^{-5}$ Torrとなるまで排気し、この雰囲気中で脱H₂処理し、Arガスを導入して急冷した。このようにして得られたNd-Fe-B系合金粉末は凝集しているため乳バチでほぐし、それぞれ第5表に示される平均粒度に調製した。この磁石粉末の製造処理パターンを第10図に示す。得られた磁石粉末は、実施例1と同様の再結晶集合組織を有していた。得られた磁石粉末の磁気特性を振動試料型磁束計を用いて測定し、それらの結果を第5表に示した。

* 形し、温度:100℃、10時間保持の条件で上記樹脂を硬化させ、ボンド磁石を作成した。得られたボンド磁石の磁気特性を第4表に示す。

また、第9図に、上記真空度:100TorrのH₂ガス雰囲気で作成したNd-Pr-Fe-B系合金磁石粉末のボンド磁石の減磁曲線を示す。

第4表から、この発明の製造法において、H₂ガス雰囲気中で焼鈍する際に、H₂ガス圧力は10~760Torrの範囲が特によいことがわかる。760Torrより高い圧力の場合

10 は、まだ脱H₂処理が充分でなく、磁石粉末中にH₂が残留していた。

また、第4表から、この発明の製造法において、H₂ガス雰囲気中で焼鈍することにより磁場中成形の結果の方が無磁場中成形の結果よりもBrの値がすぐれており、顕著な異方性ボンド磁石が得ら

さらに、上記磁石粉末を用いて実施例1と同様にボンド磁石を作成し、それらの磁気特性も第5表に示した。

この実施例から、水素雰囲気中の処理だけでなく、水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中で処理しても、同様にすぐれた磁気特性を有するNd-Fe-B系合金磁石粉末を得ることができることがわかる。

実施例6

実施例1で脱H₂処理した微粉末を、そのままArガスを用いて温度:600℃まで冷却し、この温度で1時間保持の熱処理を行ない、この熱処理した凝集粉末を乳バチで解きほぐし、平均粒度:7.5 μ mのNd-Fe-B系合金磁石粉末を得た。この磁石粉末の製造処理パターンを第11図に示す。この実施例で得られた磁石粉末の磁気特性を実施例1と同様の方法により測定し、その結果を第6表に示した。

実施例7

実施例1で脱H₂処理した微粉末を、Arガスを用いて室温まで急冷し、この室温まで急冷した磁石粉末を、さらにArガス雰囲気中で温度:630℃まで昇温し、この温度で1

50

時間保持の熱処理を行なったのち急冷し、ついで凝集している微粉末を乳バチで解きほぐして、平均粒度:7.0 μ mのNd-Fe-B系合金磁石粉末を作製した。この磁石粉末の製造処理パターンを第12図に示す。

この磁石粉末の磁気特性を実施例1と同様に測定し、その結果を第6表に示した。

上記第6表には、比較のために実施例1で得られた磁石粉末の磁気特性を掲示した。

上記第6表から、上記実施例1で得られた磁石粉末に熱処理を施すことにより磁気特性は一層向上することがわかる。

実施例8

RとしてNdとDyを用い、ブラズマーク炉で溶解、鑄造してNd-Dy-Fe-B系の原子数組成でNd_{10.5}Dy_{1.5}Fe_{82.4}B_{5.6}を主成

第 6 表

種別	磁石粉末		
	平均粒度 (μ m)	着磁磁場15K0eの ときの磁化(KG)	保磁力iHc (K0e)
実施例6	7.5	8.1	15.3
実施例7	7.0	8.1	15.0
実施例1	6.2	8.0	12.1

分とする希土類合金インゴットを製造した。上記インゴットは、鑄造状態では非平衡相の α -Fe相等が析出していたので、温度:1000℃、ARガス雰囲気中、40時間保持の条件で均質化処理を行ない、 α -Fe相等を消失させた。上記均質化処理インゴットは、主相の(NdDy)₂Fe₁₄B相が粒径約60 μ mの結晶粒であった。上記均質化処理インゴットをそのまま熱処理炉に入れ真空度:1 \times 10⁻⁵Torrの真空になるまで排気したのち、1atmのH₂ガスを炉内に流入し、そのH₂ガス圧力を維持しつつ室温から温度:500℃まで昇温し、上記温度:500℃にて1時間保持したのち、1時間かけて温度:1000℃まで昇温し、温度1000℃にて2時間保持したのち、1時間かけて温度:810℃まで降温し、上記温度:810℃に達したところで排気を行ない、H₂ガス圧力:1 \times 10⁻⁵Torrの真空雰囲気中温度:810℃、1時間保持の脱H₂処理を行なったのち、炉内に1atmまでArガスを流入して均質化処理インゴットを急冷した。この実施例8の製造処理パターンを第13図に示す。上記第13図に示される条件で処理した均質化処理インゴットは、ある程度崩壊しているため乳バチで解きほぐし、平均粒度:17 μ mのNd-Dy-Fe-B系合金磁石粉末とした。

得られた磁石粉末は、実施例1と同様の再結晶集合組織を有していた。この磁石粉末の磁気特性を実施例1と同様に振動試料型磁束計で測定したところ、

Ho=15K0eのときの磁化:9.2KG

保磁力:13.5K0e

という測定結果が得られた。

ついで、この磁石粉末を用いて実施例1と同様にボンド磁石を作成し、得られたボンド磁石の磁気特性を測定したところ、

残留磁束密度Br:8.0K0e

保磁力iHc:13.0K0e

最大エネルギー積BH_{max}:14.1MG0e

という測定結果が得られた。

上記測定結果から、温度:500~1000℃の範囲内で、昇温、一定温度保持、降温の温度不変をさせても、すぐれた磁気特性を有する磁石粉末を得ることができ、この磁石粉末を用いて作成したボンド磁石も、圧縮成形による保磁力の低下をもたらすことなくすぐれた磁気特性を有することがわかる。

実施例9

RとしてNdを用い、高周波溶解炉で溶解、鑄造してNd-Fe-B系の原子数組成で、それぞれ、

Nd_{10.5}Fe_{84.2}B_{5.3}'

Nd_{11.5}Fe_{83.3}B_{5.2}'

20 Nd_{12.2}Fe_{82.0}B_{5.8}'

Nd_{13.0}Fe_{81.0}B_{6.0}'

Nd_{13.5}Fe_{80.5}B_{6.0}'

Nd_{14.2}Fe_{79.3}B_{6.5}'

Nd_{15.1}Fe_{78.8}B_{6.1}'

Nd_{16.3}Fe_{75.2}B_{6.5}'

Nd_{20.2}Fe_{71.6}B_{8.2}'

を主成分とする希土類合金インゴットを製造した。これらインゴットは主相のNd₂Fe₁₄B相が粒径約50~70 μ mの結晶粒であった。上記各インゴットをそのまま熱処理炉に入れ真空度:1.0 \times 10⁻⁵Torrの真空に排気後、1atmのH₂ガスを炉内に流入して、そのH₂ガス圧力を維持しつつ室温から830℃まで昇温し、830℃で30分保持の条件で、1atmのH₂ガス雰囲気中、さらに830℃で3時間保持の条件で200TorrのH₂ガス雰囲気中で処理した後に、830℃で排気を1時間行つてH₂ガス圧力:1.0 \times 10⁻⁵Torrの真空度にして、炉内に1atmまでのArガスを流入してインゴットを急冷した。この実施例9の製造処理パターンを第14図に示す。上記第14図に示される条件で処理したインゴットは、ある程度崩壊しているため乳バチで解きほぐし、各々平均粒度:20 μ mのNd-Fe-B系合金磁石粉末を得た。この磁石粉末も実施例1と同様の再結晶集合組織を有していた。

この各々の磁石粉末の磁気特性を振動試料型磁束計で測定した結果を第7表に示す。さらにこの磁石粉末を3.0重量%のフェノールノボラック型エポキシ樹脂と混合し、15K0eの磁場中、6Ton/cm²の圧力で圧縮成形し、温度:100℃、6時間保持の条件で上記樹脂を硬化させ、ボンド磁石を作成した。得られたボンド磁石の磁気特性も第7表に示した。

50 実施例10

上記実施例9において、この発明の製造処理を行う前の各インゴットをArガス雰囲気中でスタンプミルを用いて粉砕し、各々平均粒度:30 μ mの粉末とし、その粉末を*

* 熱処理炉に入れ、実施例9と同様の第14図に示される条件で製造処

第 7 表

合成組成 (原子百分率)	種別	H ₂ 処理前の合金 の形状	磁石粉末	ボンド磁石		
			保磁力 iHc(KOe)	Br (KG)	iHc (KOe)	BH _{max} (MGOe)
Nd _{10.5} Fe _{84.2} B _{5.3}	実施例 9	インゴット	2.5	3.6	2.5	—
	実施例10	粉末	1.0	3.5	0.9	—
Nd _{11.5} Fe _{83.3} B _{5.2}	実施例 9	インゴット	4.3	4.0	4.1	2.2
	実施例10	粉末	2.1	3.4	2.0	—
Nd _{12.2} Fe _{82.0} B _{5.8}	実施例 9	インゴット	8.8	7.2	8.5	10.1
	実施例10	粉末	5.6	6.1	5.2	5.4
Nd _{13.0} Fe _{81.0} B _{6.0}	実施例 9	インゴット	9.6	6.8	9.5	9.7
	実施例10	粉末	6.2	6.5	6.0	8.1
Nd _{13.6} Fe _{80.5} B _{6.0}	実施例 9	インゴット	9.2	6.0	9.1	7.4
	実施例10	粉末	6.4	6.0	6.3	6.8
Nd _{14.2} Fe _{79.3} B _{6.5}	実施例 9	インゴット	9.5	6.2	9.4	8.0
	実施例10	粉末	8.3	5.9	8.3	7.2
Nd _{15.1} Fe _{78.8} B _{6.1}	実施例 9	インゴット	7.7	5.7	6.0	4.1
	実施例10	粉末	14.3	6.3	14.1	8.2
Nd _{16.3} Fe _{75.2} B _{8.5}	実施例 9	インゴット	8.1	5.8	8.1	4.0
	実施例10	粉末	16.2	5.3	16.0	5.5
Nd _{20.2} Fe _{71.6} B _{8.2}	実施例 9	インゴット	7.9	4.2	7.6	3.1
	実施例10	粉末	12.3	4.0	12.4	3.5

理した。得られた粉末は凝集しているので乳バチで解きほぐし、各々平均粒度:38 μ mのNd-Fe-B系合金磁石粉末を得た。この磁石粉末も実施例1と同様の再結晶集合組織を有していた。実施例9と同様に各々の磁石粉末ならびにボンド磁石の磁気特性を測定し、その結果を第7表に示す。

実施例11

上記実施例9および10において製造したこの発明の製造処理を行う前の各インゴットおよび粉末を、温度:1050※40

※℃、1.3気圧の加圧Arガス雰囲気中、30時間保持の条件で均質化処理を行った。

上記条件で均質化処理を行って各インゴットおよび粉末を実施例9と同様の第14図に示される条件で製造処理して乳バチで解きほぐし、各々平均粒度:25 μ mのNd-Fe-B系合金磁石粉末を得た。

この磁石粉末も実施例1と同様の再結晶集合組織を有していた。実施例9と同様に、各々の磁石粉末ならびにボンド磁石の磁気特性を測定し、そ

第 8 表

合金組成 (原子百分率)	均質化処理合金 の形状	磁石粉末	ボンド磁石		
		保磁力 iHc(KOe)	Br(KG)	iHc(KOe)	BH _{max} (MGOe)
Nd _{10.5} Fe _{84.2} B _{5.3}	インゴット	4.8	3.9	4.7	2.1
	粉末	3.0	3.6	3.0	—
Nd _{11.5} Fe _{83.3} B _{5.2}	インゴット	5.0	4.5	4.8	3.2
	粉末	4.1	3.6	4.1	2.0

合金組成 (原子百分率)	均質化処理合金 の形状	磁石粉末	ボンド磁石		
		保磁力 iHc (KOe)	Br (KG)	iHc (KOe)	BH _{max} (MGOe)
Nd _{12.2} Fe _{82.6} B _{5.2}	インゴット	10.8	7.5	10.6	13.0
	粉末	10.1	6.3	10.0	8.4
Nd _{13.0} Fe _{81.0} B _{6.0}	インゴット	11.6	7.3	11.7	11.8
	粉末	11.0	6.8	11.0	10.1
Nd _{13.5} Fe _{80.5} B _{6.0}	インゴット	12.3	7.1	12.1	11.2
	粉末	11.4	6.5	11.2	9.3
Nd _{14.2} Fe _{79.3} B _{6.5}	インゴット	12.5	6.6	12.6	9.5
	粉末	11.2	6.4	11.0	9.3
Nd _{15.1} Fe _{78.8} B _{6.1}	インゴット	9.8	6.0	9.7	7.1
	粉末	16.0	6.3	15.8	8.4
Nd _{16.3} Fe _{75.2} B _{8.5}	インゴット	11.4	5.7	11.2	6.5
	粉末	17.3	5.2	17.0	6.0
Nd _{20.2} Fe _{71.6} B _{8.2}	インゴット	12.4	4.1	12.3	3.6
	粉末	13.0	4.1	12.8	3.7

の結果を第8表に示した。

第7表、第8表を比較すると、原料であるNd-Fe-B系合金は、インゴットとして用いたよりも均質化処理インゴットとして用いた方が、さらに粉末として用いたよりも均質化処理粉末として用いた方が、この発明の製造法で得られたNd-Fe-B系合金磁石粉末の磁気特性は、一層向上することがわかる。特に、原子百分率でR_x(Fe, B)_{100-x}において、12 ≤ X ≤ 15で表される組成の合金については、均質化処理インゴットを原料として用いた方がよいことがわかる。

実施例12

RとしてNdを用い、高周波溶解炉で溶解、鑄造してNd-Fe-B系の原子数組成でNd_{12.2}Fe_{82.6}B_{5.2}を主成分とする直径:20mm×高さ:20mmの合金インゴットを製造した。これらインゴットは主相のNd₂Fe₁₄B相が平均粒径:約40 μmの結晶粒であり、α-Fe相が偏析していた。上記各インゴットを均熱炉に入れ、1atmのArガス雰囲気中で、第9表に示される均質化処理条件にて均質化処理し、均質*

* 化処理インゴットを製造した。上記均質化処理インゴットの主相の平均粒径は、約120 μmであり、α-Fe相は消失していた。

上記均質化処理インゴットを熱処理炉に入れ、真空度:5×10⁻⁵Torrの真空中に排気したのち、H₂ガス分圧:200TorrのH₂ガスとArガスの混合ガスを熱処理炉内に流入し、そのH₂ガス分圧を維持しつつ室温から850℃まで昇温し、上記温度:850℃、6時間保持の条件で処理したのち、その温度:850℃を保持しつつ1時間排気を行なってH₂ガス分圧:1×10⁻⁴TorrのArガス雰囲気とし、ついで熱処理炉内にArガスを流入して均質化処理インゴットを急冷した。

この実施例12の製造処理パターンを第15図に示す。

上記第15図に示される条件で処理された均質化処理インゴットは、ある程度崩壊しているため乳バチで解きほぐし、第9表に示される平均粒度のNd-Fe-B系合金磁石粉末を得た。この磁石

第 9 表

種別	均質化処理条件		磁石粉末		ボンド磁石		
	保持温度 (℃)	保持時間 (時間)	平均粒度 (μm)	保磁力 iHc (KOe)	残留磁束密度 Br (KG)	保磁力 iHc (KOe)	最大エネルギー積 BH _{max} (MGOe)
実施例12	均質化処理せず		42	7.0	6.5	6.7	4.0
	500	40	33	7.5	6.4	7.3	4.3
	600	40	35	9.5	6.1	9.5	8.1
	700	40	40	9.9	6.5	10.0	9.0

種別	均質化処理条件		磁石粉末		ボンド磁石		
	保持温度 (°C)	保持時間 (時間)	平均粒度 (μm)	保磁力 <i>iH_c</i> (KOe)	残留磁束密 度Br(KG)	保磁力 <i>iH_c</i> (KOe)	最大エネルギー 積BH _{max} (MGOe)
	800	40	36	9.8	6.4	9.6	8.8
	900	40	33	11.6	6.8	11.5	10.1
	1000	40	41	11.3	6.7	11.4	9.7
	1100	40	36	11.5	6.8	11.5	10.0
	1200	40	41	10.6	6.7	10.5	9.0
	1300	40	インゴット熔融のため製造処理不能				

粉末も再結晶集合組織を有していた。これらの各磁石粉末の磁気特性を振動試料型磁束計で測定した結果を第9表に示す。さらにこの磁石粉末を3.0重量%のフェノールノブラック型エポキシ樹脂と混合し、15KOeの磁場中、6Ton/cm²の圧力で圧縮成形し、温度:120°C、6時間保持の条件で硬化させ、ボンド磁石を作成した。得られたボンド磁石の磁気特性も第9表に示した。

上記第9表の結果から、インゴットの均質化処理を行った方が、より特性が向上し、インゴットの均質化処理温度は600°C~1200°Cの範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは、900°C~1100°Cであることがわかる。

実施例13

RとしてNdを用い、高周波溶解炉で溶解、鑄造してNd-Fe-Co-B系の原子数組成でNd_{14.4}Fe_{75.1}Co_{5.4}B_{5.5}を主成分とする直径:20mm×高さ:20mmの合金インゴットを製造した。これらインゴットは主相のNd₂(FeCo)₁₄B相が平均粒径:約14 μm の結晶粒であり、 α -Fe相等が析出して*

*いた。上記各インゴットをArガス雰囲気中でスタンブミルを用いて粉砕し、平均粒度:42 μm の粗粉末とし、この粗粉末を熱処理炉に入れ、1×10⁻⁴Torrの真空雰囲気中で第10表に示される異なった温度で20時間、均質化処理し、続けて、均質化処理粉末を上記真空雰囲気の熱処理炉内に装入したまま80TorrのH₂ガスを流入せしめ、そのH₂ガス圧力を維持しつつ温度:840°Cまで昇温または降温し、この温度で5時間保持して処理したのち、840°Cで排気を1時間行ない、H₂ガス圧力:1×10⁻⁴Torrの真空度にし脱H₂処理を行なった。上記脱H₂処理した粗粉末をそのままにしてArガスを導入し、温度:600°Cまで冷却し、この温度で0.5時間保持の熱処理を行なった後冷却した。この実施例13の製造処理パターンを第16図に示す。第16図に示される条件で処理された粗粉末は凝集しているので乳パチで解きほぐし、第10表に示される平均粒度のNd-Fe-Co-B系合金磁石粉末を得た。

第

10

表

種別	均質化処理条件		磁石粉末		ボンド磁石		
	保持温度 (°C)	保持時間 (時間)	平均粒度 (μm)	保磁力 <i>iH_c</i> (KOe)	残留磁束密 度Br(KG)	保磁力 <i>iH_c</i> (KOe)	最大エネルギー 積BH _{max} (MGOe)
実施例13	均質化処理せず		42	8.1	6.5	6.8	4.0
	500	20	35	7.5	6.2	7.3	4.0
	600	20	38	10.0	6.2	9.9	8.1
	700	20	43	11.5	6.4	11.5	8.3
	800	20	40	11.3	6.6	11.2	9.1
	900	20	41	12.1	6.7	12.2	10.0
	1000	20	42	13.4	6.7	13.3	10.2
	1100	20	40	12.5	6.8	12.3	10.1
	1200	20	45	11.8	6.2	11.6	8.4
	1300	20	粗粉末熔融のため製造処理不能				

この磁石粉末も再結晶集合組織を有しており、これら磁石粉末の磁気特性を振動試料型磁束計で測定し、その結果を第10表に示す。さらにこの磁石粉末を3.0重量%の

フェノールノブラック型エポキシ樹脂を用いて、上記実施例12と全く同一条件でボンド磁石を作成し、得られたボンド磁石の磁気特性も第10表に示した。

上記第10表の結果から、Nd-Fe-Co-B系の原子数でNd_{14.0} Fe_{75.1}Co_{5.5}B_{5.5}を主成分とするインゴットを粉碎して得られた粗粉末の均質化処理温度は、600℃～1200℃の範囲内が好ましく、さらに好ましくは、900℃～1100℃であることがわかる。

以上、この発明を実施例にもとづいて具体的に説明してきたが、この発明のR-Fe-B系合金磁石粉末の製造法は、上記実施例に限定されるものではなく、またこの発明のR-Fe-B系合金磁石粉末の製造法に用いる原料も、インゴット、粉末、均質化処理インゴット、または均質化処理粉末を限定されることなく、例えばR-Fe-B系永久磁石のスクラップも原料として使用可能である。

【発明の効果】

この発明の製造法によって得られたR-Fe-B系合金磁石粉末は、すぐれた磁気特性を有し、R-Fe-B系ボンド磁石に使用する磁石粉末として非常に適しており、磁氣的異方性を有する磁石粉末が得られるために、R-Fe-B系の異方性ボンド磁石を製造することができ、また、この発明の製造法を適切な条件のもとで行なうことにより原料であるR-Fe-B系合金インゴット、粉末、均質化処理インゴットまたは均質化処理粉末いずれからも100%に近い歩留りで磁石粉末を得ることができ、産業上すぐれた効果をもたらすものである。

【図面の簡単な説明】

第1-A図乃至第1-D図は、この発明のR-Fe-B系合金磁石粉末の一般的な製造処理パターン、

*

* 第2図は、R-Fe-B系合金磁石粉末の製造過程における組織図、

第2-1図は、R-Fe-B系合金磁石粉末の製造過程における均質化処理した場合の組織図、

第3図は、実施例1の製造処理パターン、

第3-1図は、比較例1の製造処理パターン、

第3-2図は、比較例2の製造処理パターン、

第4図は、走査電子顕微鏡による金属組織写真(A)と上記金属組織写真を説明のために模写した組織図

(B)、

第5図は、実施例2および比較例4の製造処理パターン、

第6図は、R-Fe-B系磁石粉末の磁気特性と保持温度の関係を示すグラフ、

第7図は、実施例3および比較例5の製造処理パターン、

第8図は、実施例4の製造処理パターン、

第9図は、ボンド磁石の減磁曲線、

第10図は、実施例5の製造処理パターン、

第11図は、実施例6の製造処理パターン、

第12図は、実施例7の製造処理パターン、

第13図は、実施例8の製造処理パターン、

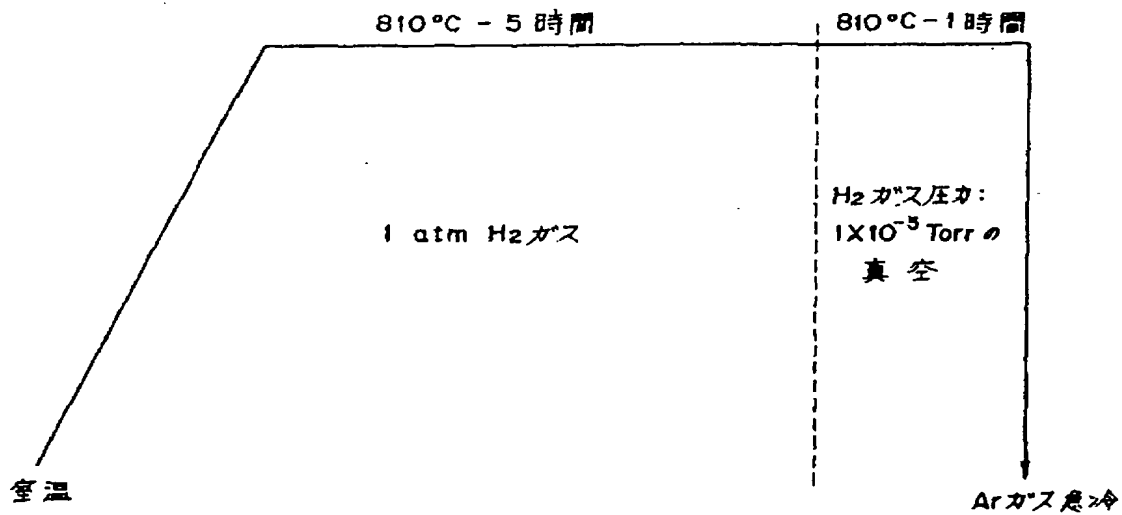
第14図は、実施例9、10および11の製造処理パターン、

第15図は、実施例12の製造処理パターン、

第16図は、実施例13の製造処理パターン、

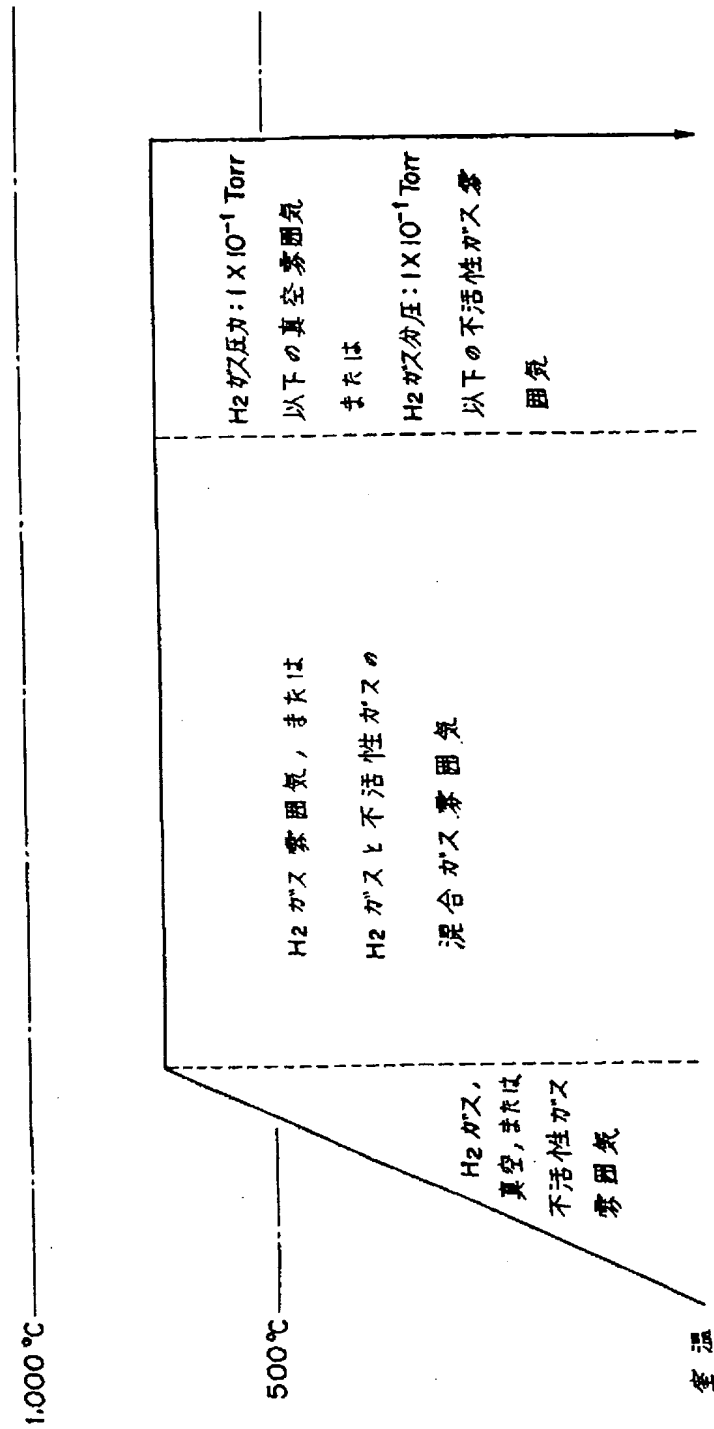
を示す。

【第3図】



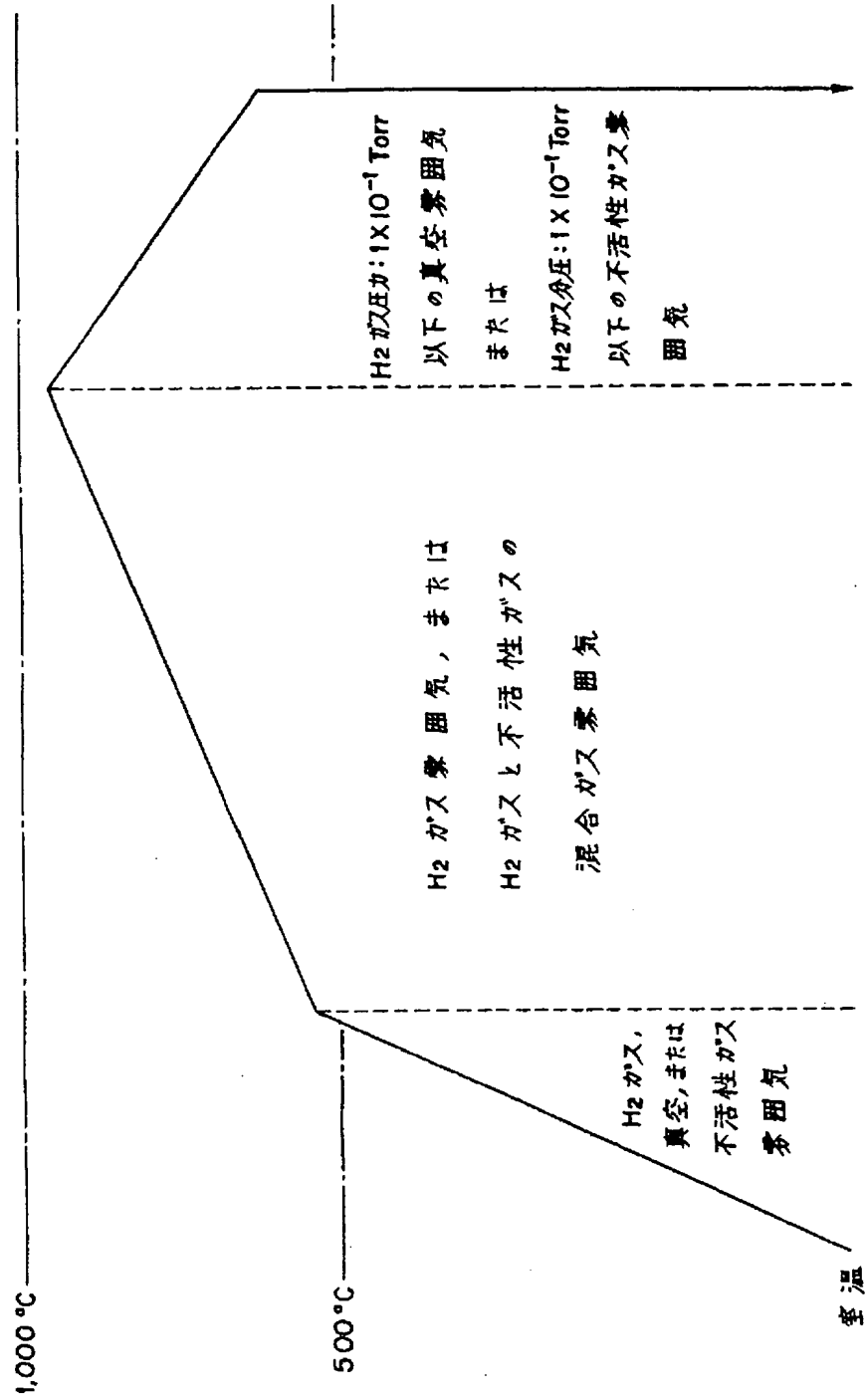
実施例1の製造処理パターン

【第1-A図】

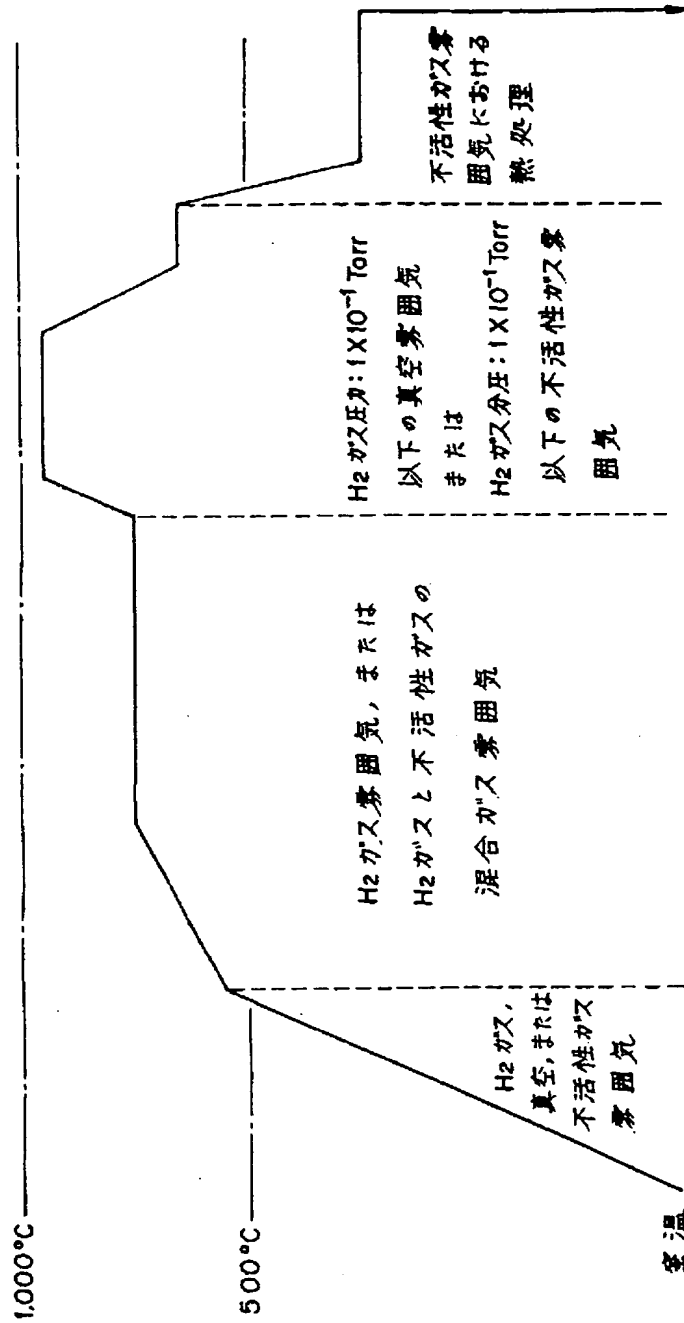


磁石粉末の製造処理パターン

【第1-B図】

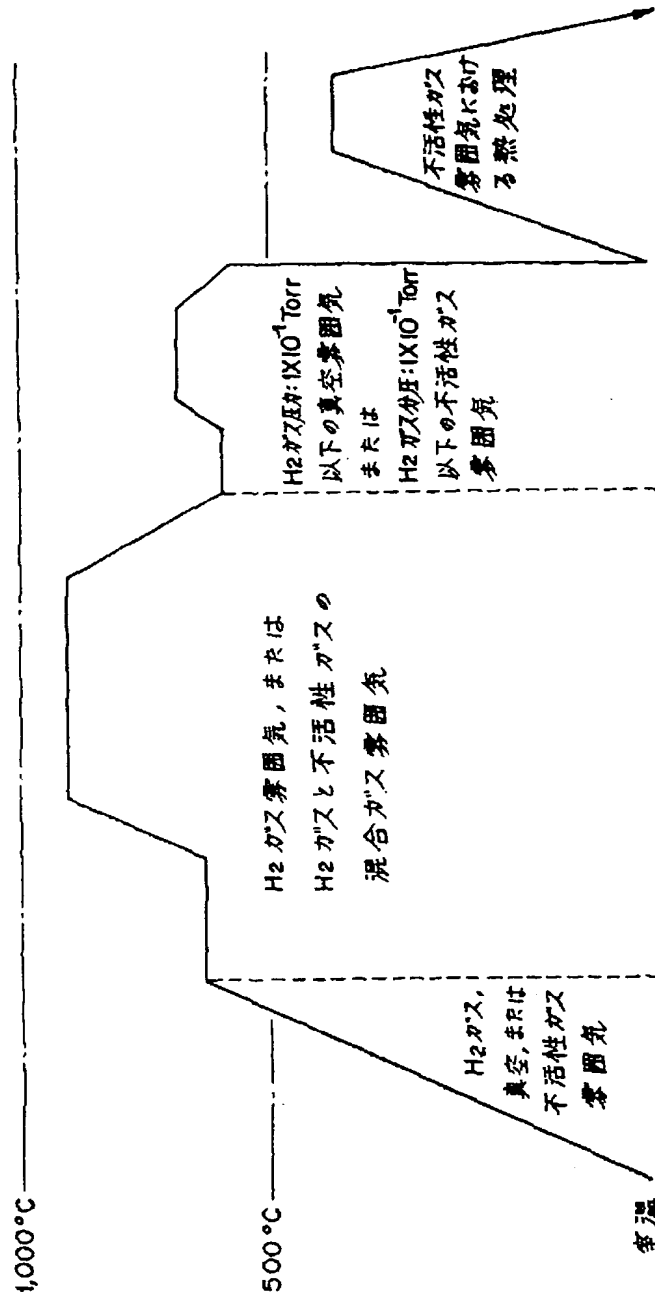


【第1-C図】



磁石粉末の製造処理パターン

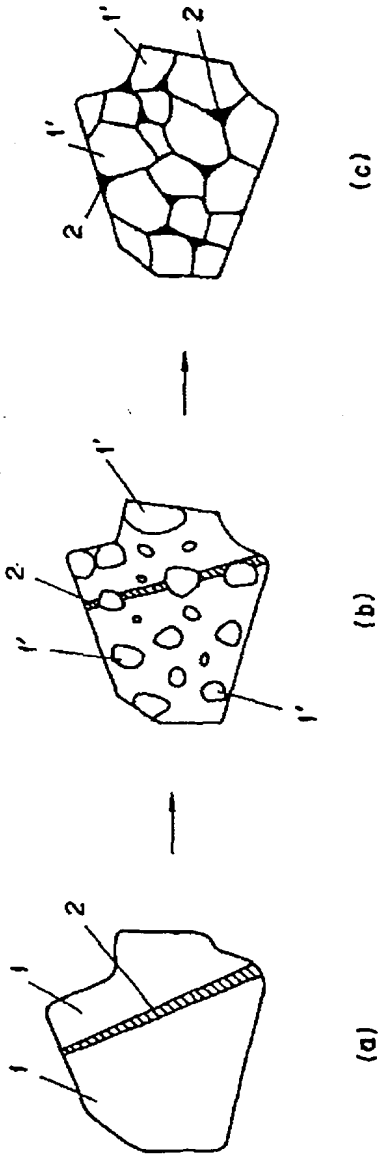
【第1-D図】



磁石粉末の製造処理パターン

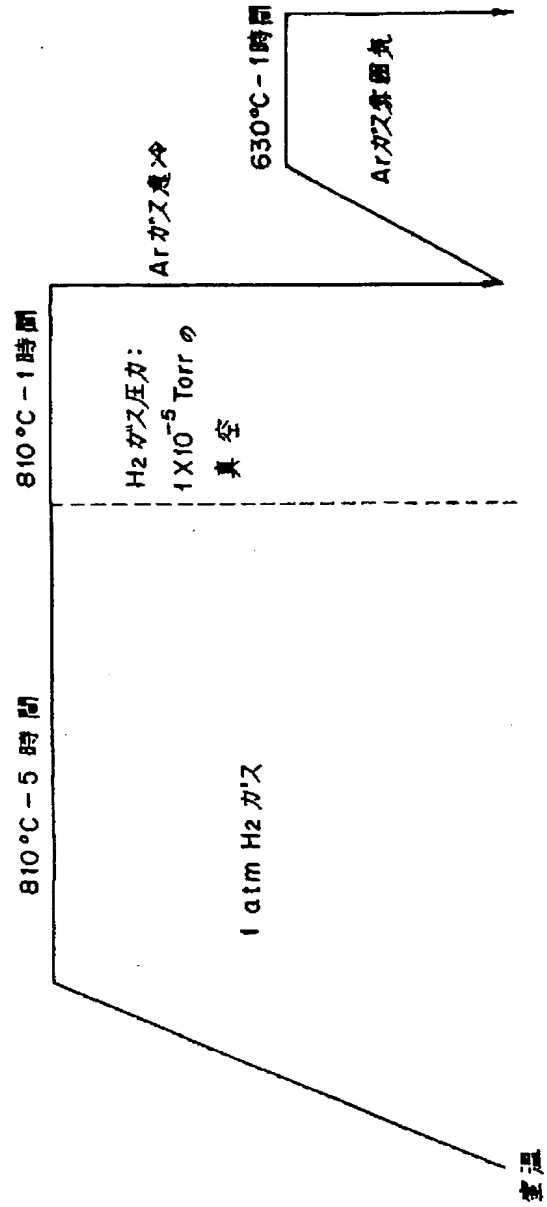
【第2図】

1: $R_2Fe_{14}B$ 相
 1': 再結晶した $R_2Fe_{14}B$ 相
 2: R-rich 相



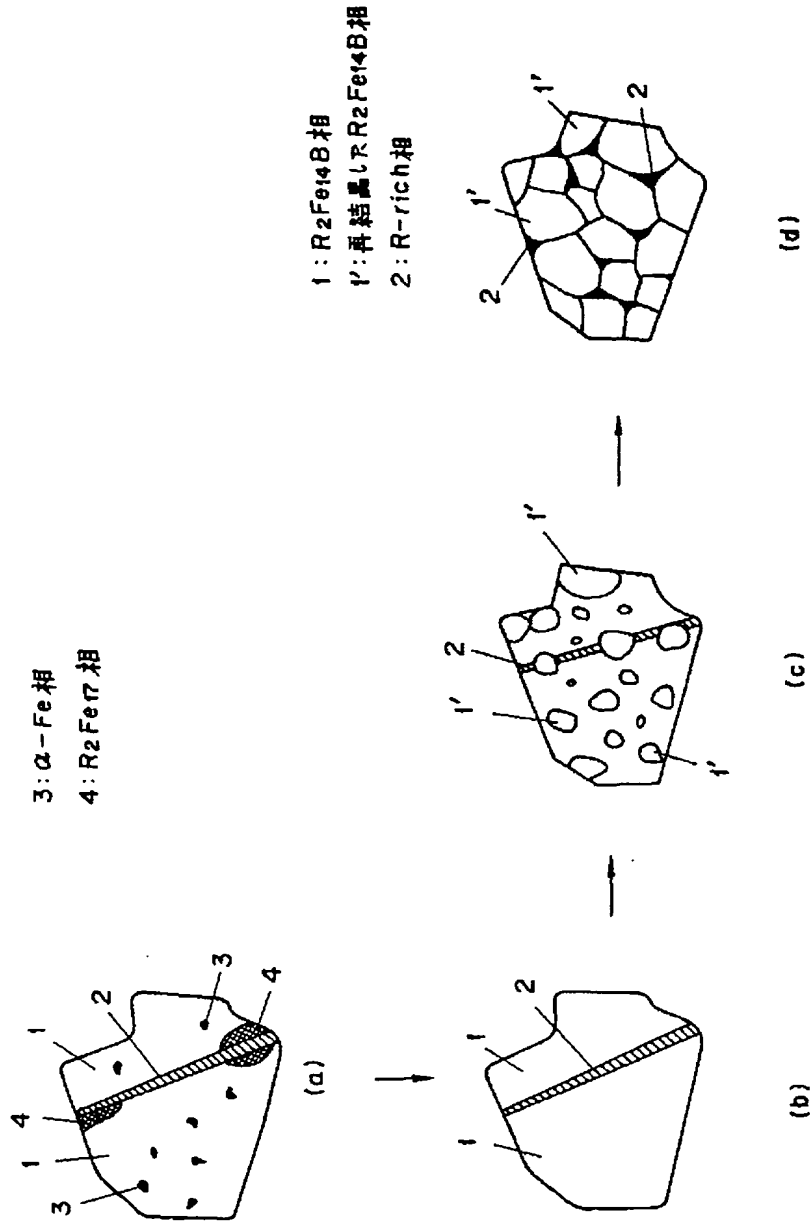
【第12図】

R-Fe-B系合金磁石粉末の製造過程における組織図



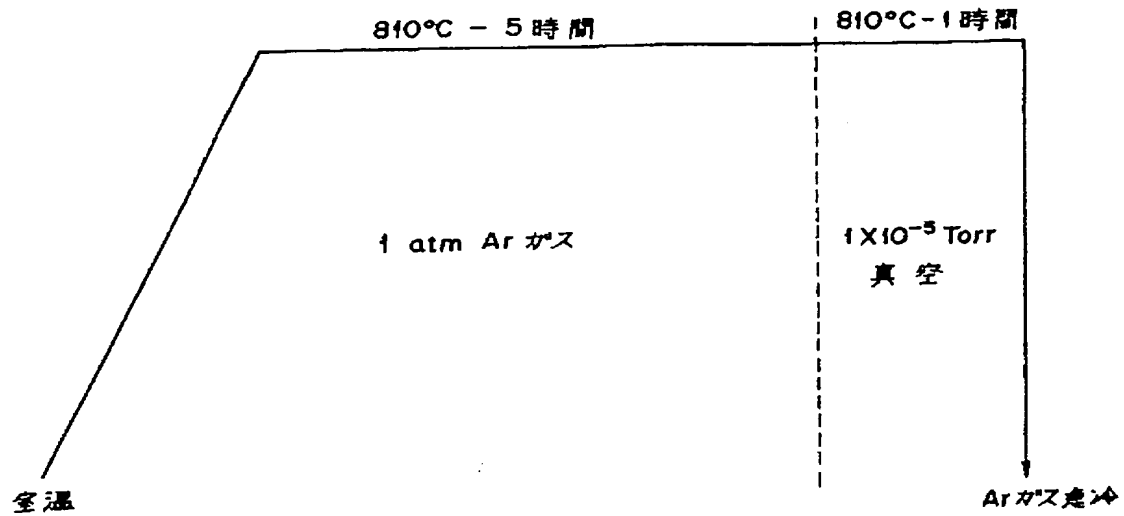
実施例7の製造処理パターン

【第2-1図】



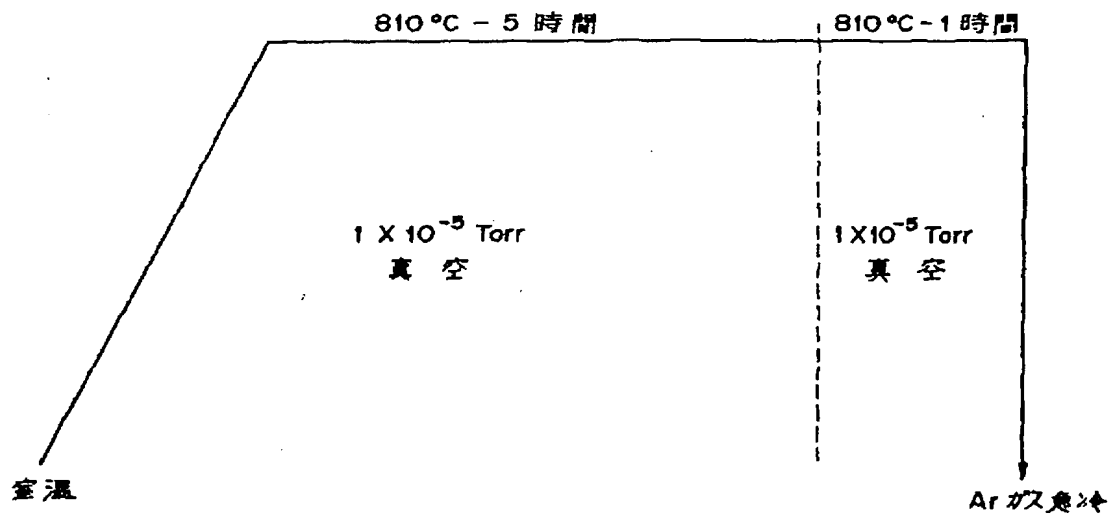
R-Fe-B系合金磁石粉末の製造過程における組織図

【第3-1図】



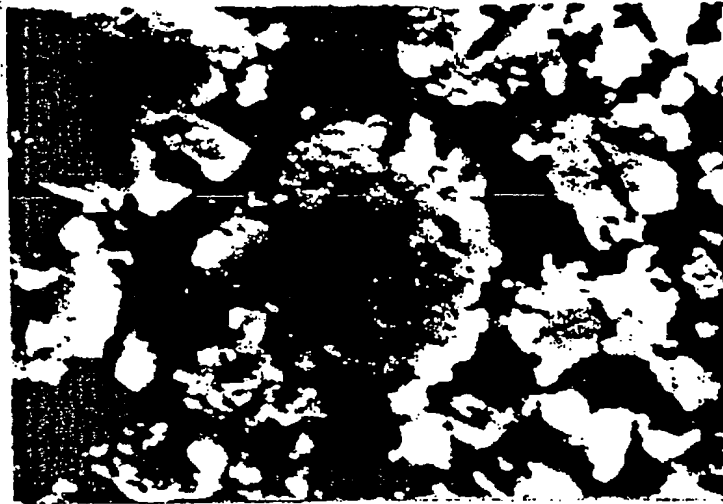
比較例1の製造処理パターン

【第3-2図】



比較例2の製造処理パターン

【第4図】



1um

(A) 走査電子顕微鏡による
金属組織写真

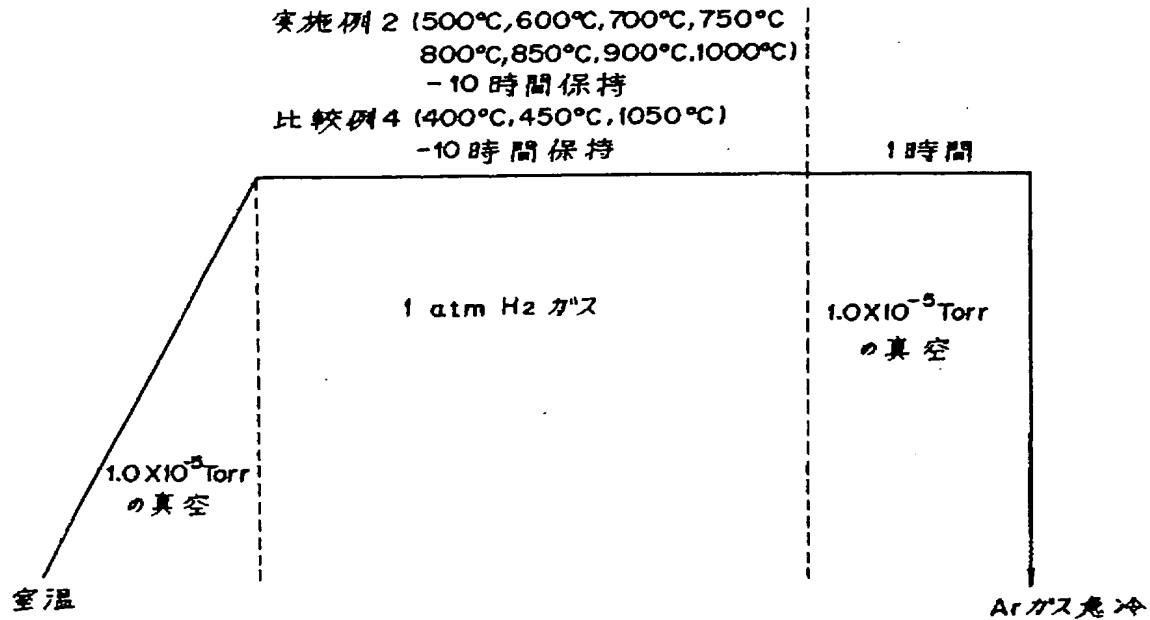


a : $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相

b : Nd-rich 相

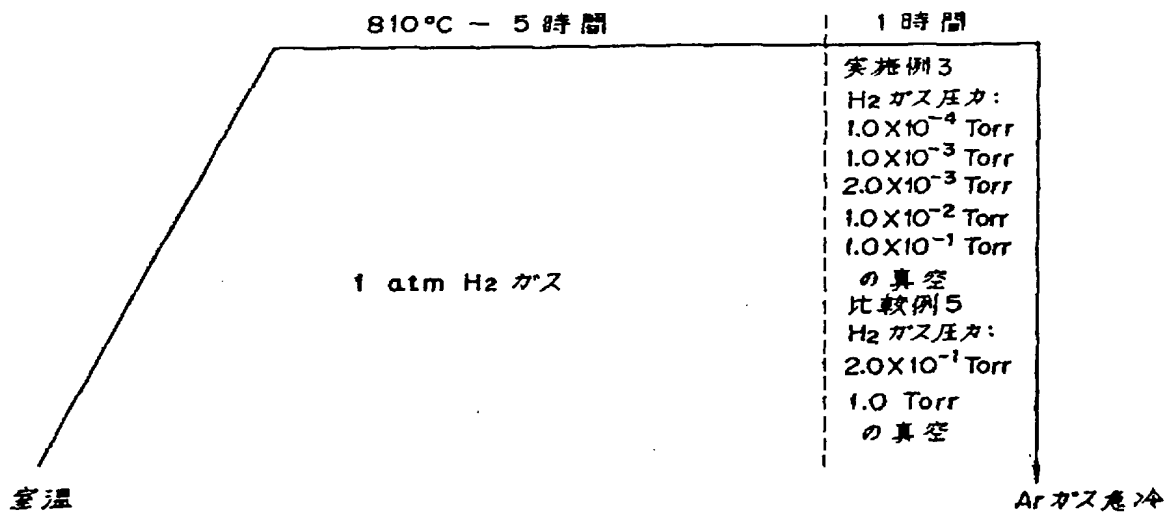
(B) 走査電子顕微鏡による金属組織
写真を模写した組織図

【第5図】

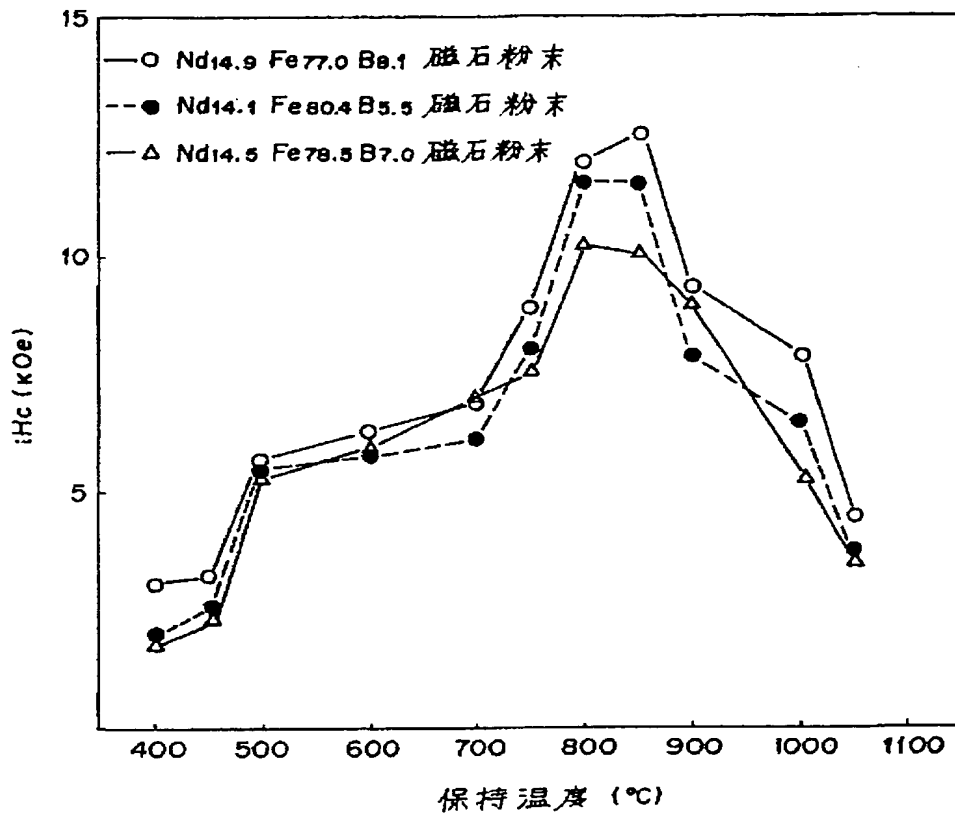


実施例2および比較例4の製造処理パターン

【第7図】

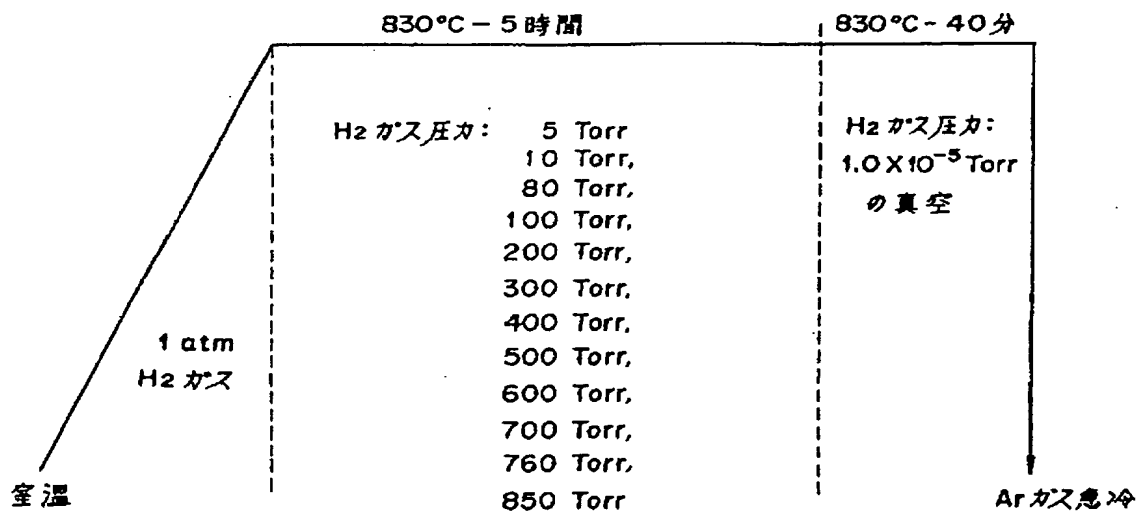
実施例3および比較例5の
製造処理パターン

【第6図】



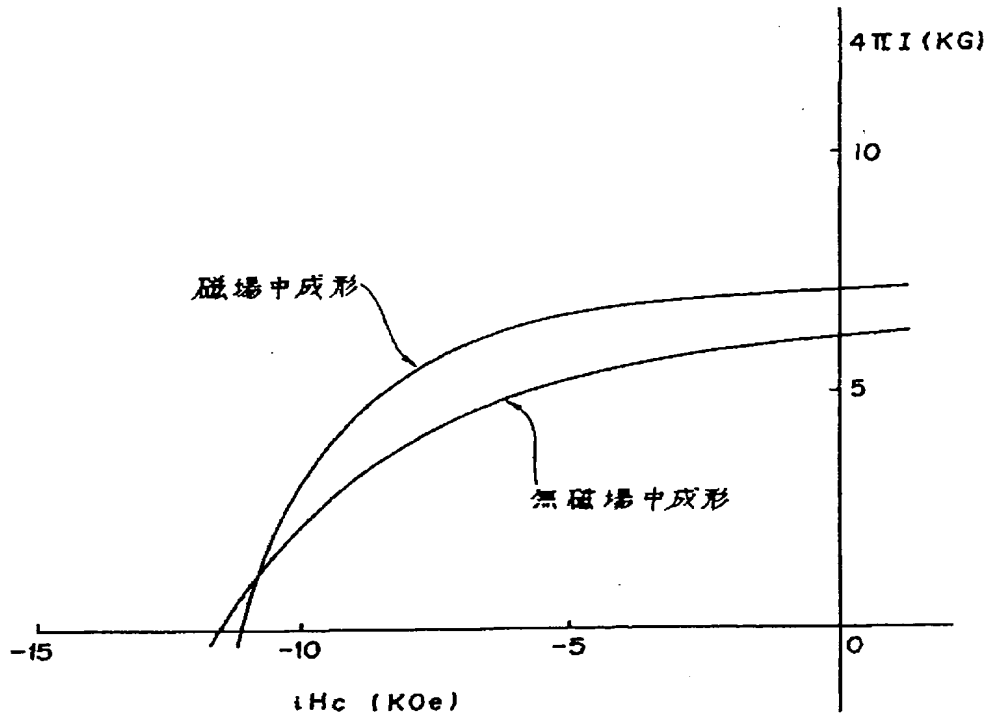
磁石粉末の磁気特性と保持温度の関係

【第8図】



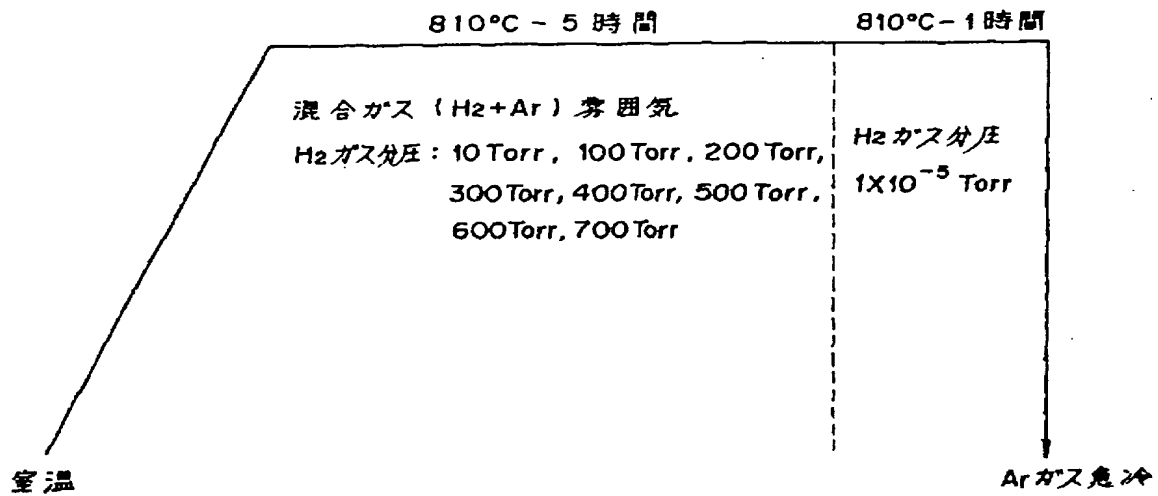
実施例4の製造処理パターン

【第9図】



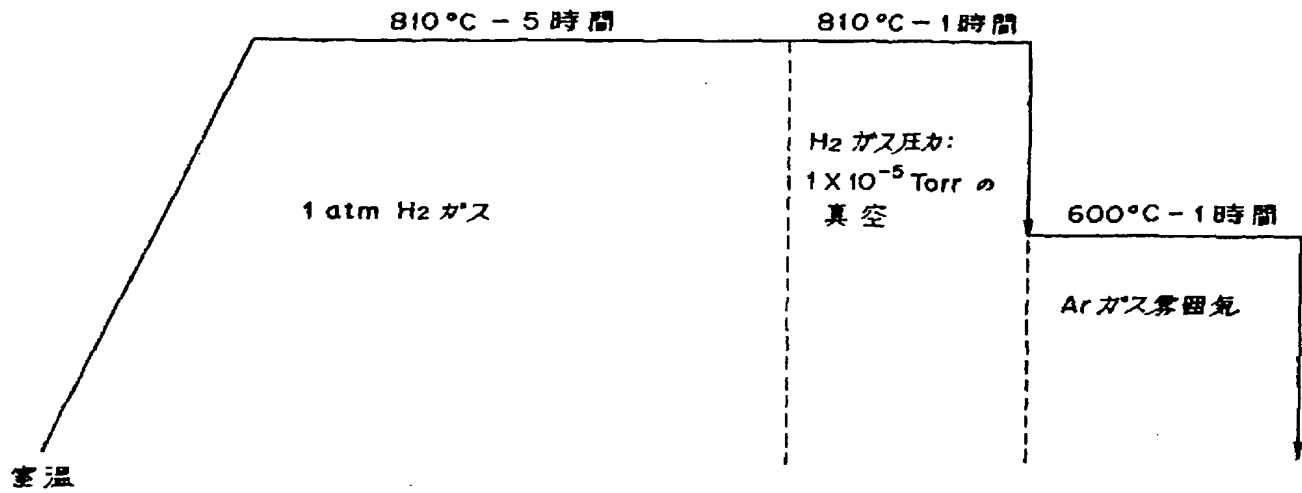
ボンド磁石の減磁曲線

【第10図】



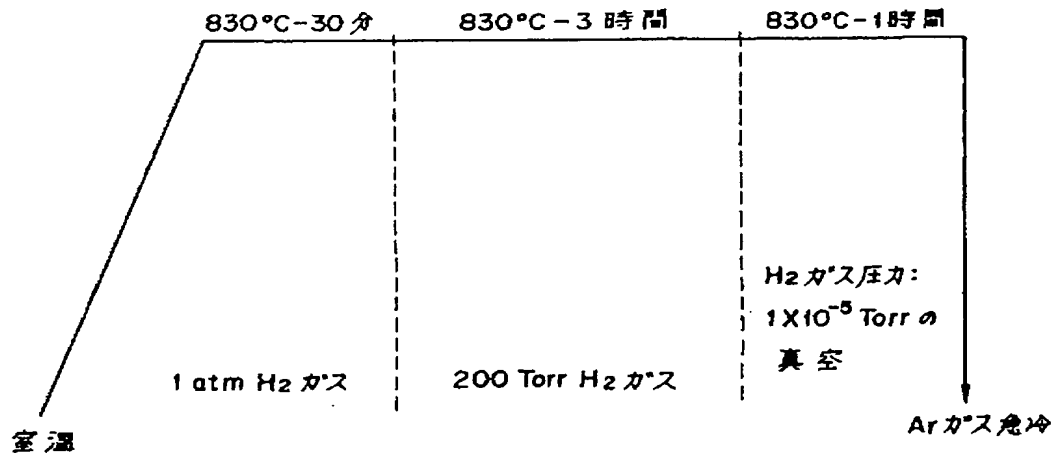
実施例5の製造処理パターン

【第11図】



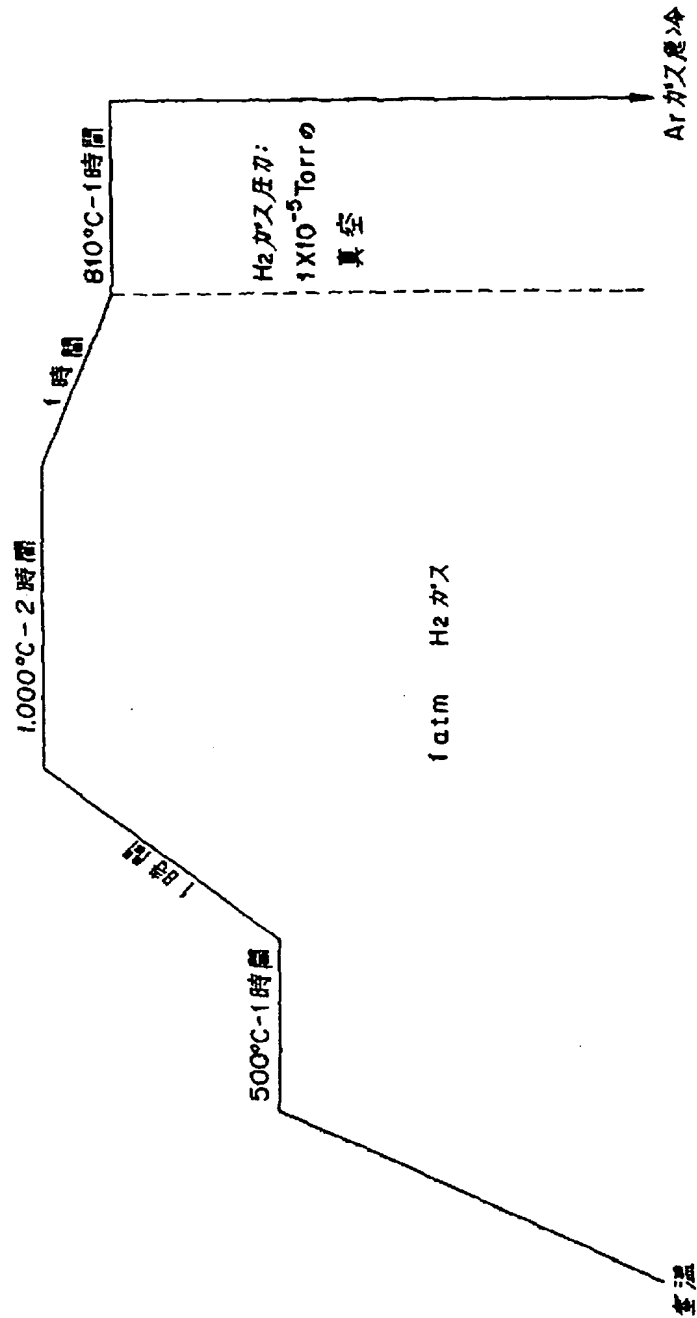
実施例6の製造処理パターン

【第14図】



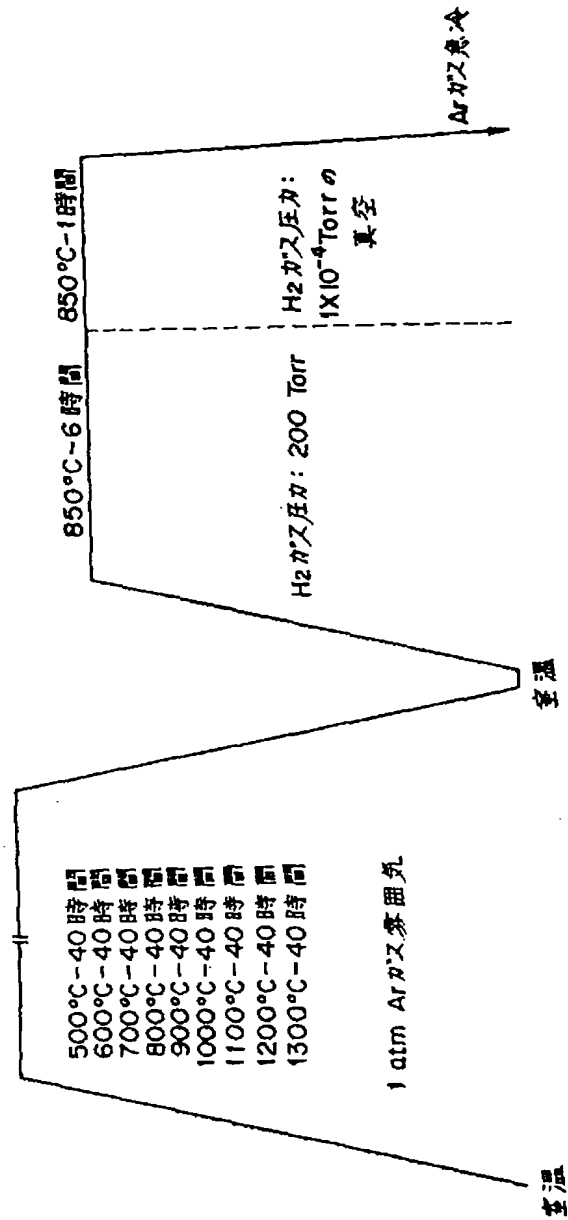
実施例9,10および11の製造処理パターン

【第13図】



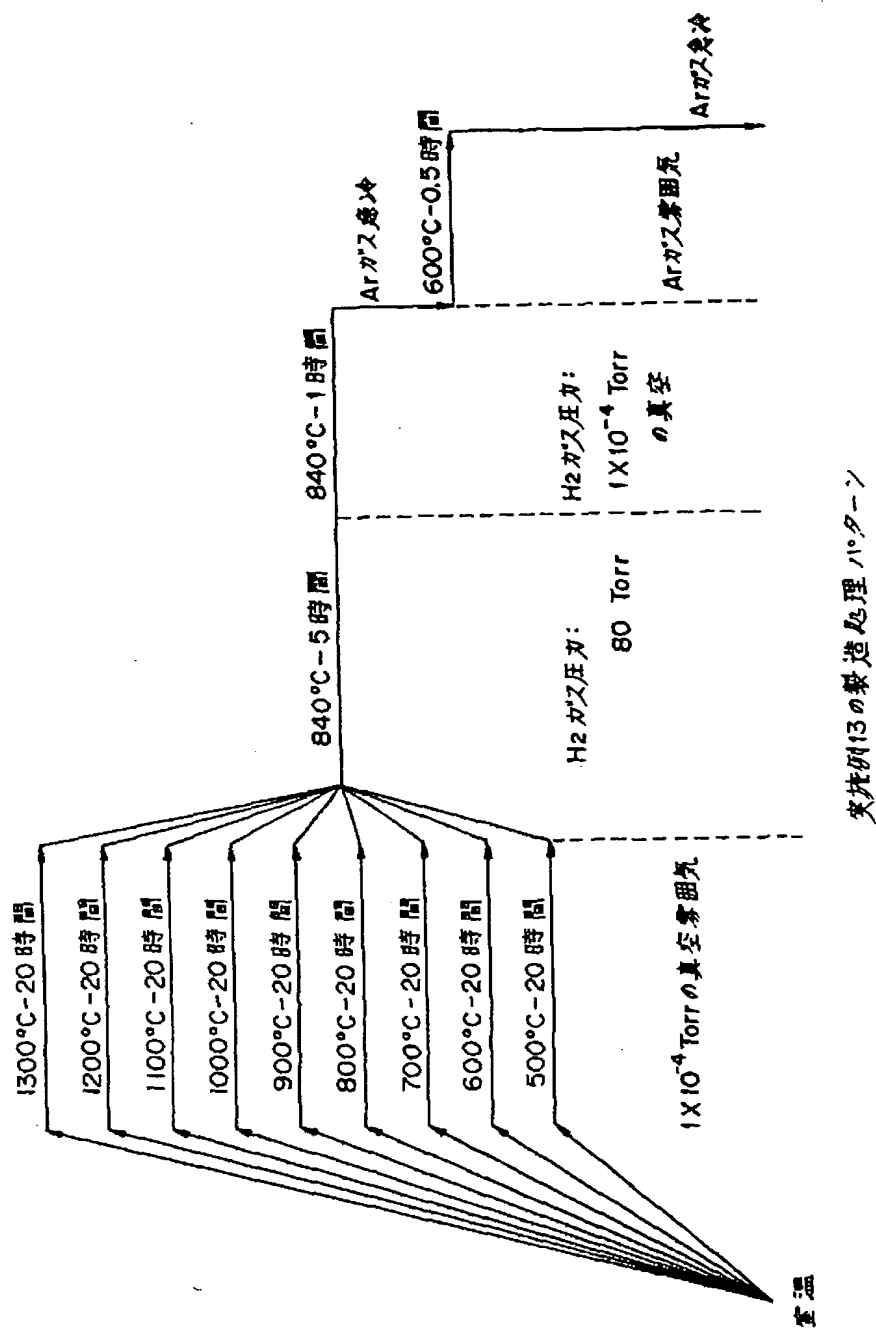
実施例8の製造処理パターン

【第15図】



実施例12の製造処理パターン

【第16図】



フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 昭61-252603 (J P, A)
特開 昭60-52556 (J P, A)
特開 昭61-272330 (J P, A)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.